LIBRARY

OCT 1

1930 · NEUE FOLGE · BAND 127 · HEFT 11 u. 12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie an der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

J. A. Reuterskiöld: Spaltung der Äthylen-bis-sulfonessigsäure in alkalischer Lösung. (Sulfinessigsäure und Oxyäthylsulfonessigsäure) 269

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg.

Ernst Jantzen und Carl Tiedcke: Über das Zerlegen der Säuren aus Erdnußöl unter Verwendung neuer Prinzipien bei der fraktionierten Destillation. Mit 3 Figuren 277

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und J. Friedrichsen: Zur Kenntnis der Oxido-Oxazole. (Die Reaktionsfähigkeit positivierter Wasserstoffatome. IV.) 292

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel).

Ernst Eigenberger: Über ein Isoprensulfon 307

Mitteilung aus dem Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden.

Wilhelm Steinkopf und Herbert Teichmann: Über Verbindungen von Jodoform, Bromoform und Chloroform mit quartären und ternären Salzen. (4. Mitteilung) 337

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie an der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Spaltung der Äthylen-bis-sulfonessigsäure in alkalischer Lösung

Sulfinessigsäure und Oxyäthylsulfonessigsäure

Von **J. A. Reuterskiöld**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 3. Juni 1930)

Nach den Untersuchungen von Otto[1]), Stuffer[2]), Autenrieth[3]), Fromm[4]), Baumann[5]) u. a. m. werden Disulfone, deren SO_2-Gruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, in alkalischer Lösung derart gespalten, daß unter Aufnahme von Wasser ein Oxysulfon und eine Sulfinsäure gebildet wird. Bei Anwendung dieser sogenannten Stufferschen Regel auf die Äthylen-bis-sulfonessigsäure ist ein Reaktionsverlauf nach folgendem Formelbild zu erwarten:

$$\begin{matrix} CH_2SO_2CH_2COONa \\ | \\ CH_2SO_2CH_2COONa \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} HOCH_2CH_2SO_2CH_2COONa + NaOOSCH_2COONa,$$

wobei Oxyäthylsulfonessigsäure und Sulfinessigsäure auftritt. Dabei wird insgesamt das Anderthalbfache der der Sulfonessigsäure äquivalenten Menge Lauge verbraucht. Wenn man nun die nach Tiberg[6]) dargestellte Äthylen-bis-sulfonessigsäure mit einem Überschuß an Alkali 2 Stunden bei Raumtemperatur behandelt, findet man tatsächlich beim Zurücktitrieren einen Alkaliverbrauch, der fast genau dem 1,5 fachen der äquivalenten

---

[1]) Otto u. Damköhler, dies. Journ. [2] **30**, 171, 321 (1884); Otto, Ann. Chem. **283**, 181 (1894).

[2]) Stuffer, Ber. **23**, 1408, 3226 (1890).

[3]) Autenrieth, Ber. **19**, 2810 (1886); **24**, 1512, 166 (1891).

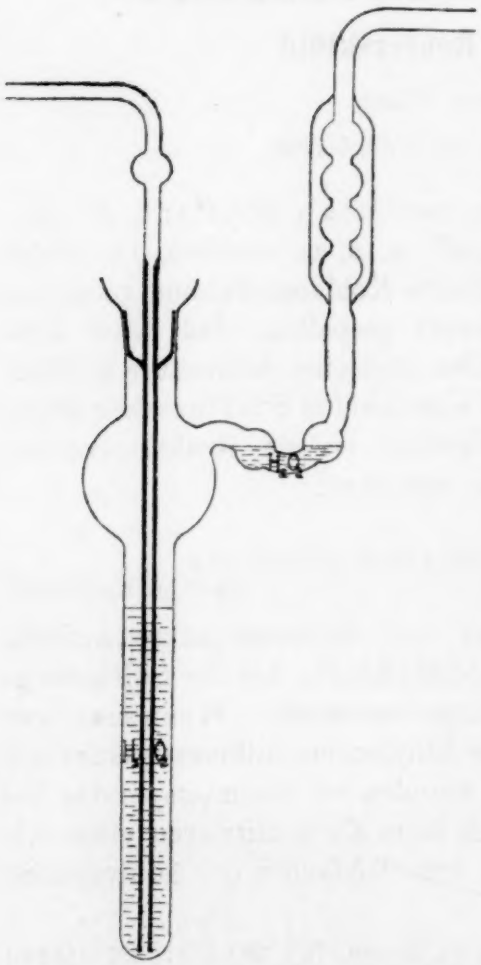
[4]) Fromm, Ann. Chem. **253**, 135 (1889).

[5]) Baumann u. Walter, Ber. **26**, 1124 (1893).

[6]) Tiberg, Ber. **49**, 2028 (1916).

Menge entspricht. Beim Ansäuern dieser Lösung wird Schwefeldioxyd abgespalten. Wenn die Lösung vor dem Ansäuern einige Stunden mit Wasserstoffperoxyd behandelt wird, erhält man bei Zusatz von $BaCl_2$ keine Schwefelsäurereaktion. Die Isolierung der Sulfinessigsäure als Strontiumsalz gelang mit einer Ausbeute von 80—90%. Beim Ansäuern einer Lösung dieses Salzes wird quantitativ Schwefeldioxyd abgespalten.

Analytisches



Apparat zur SO_2-Bestimmung, mit Schliff und Quecksilberdichtung
Fig. 1

Das beim Ansäuern der Lösung des Strontiumsalzes der Sulfinessigsäure abgespaltete Schwefeldioxyd wurde durch Absorption in einer 6—8 prozent. Lösung von destilliertem Perhydrol (auf reinem H_2O_2 berechnet) bestimmt. Schwefeldioxyd wird dabei quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert und diese dann als $BaSO_4$ bestimmt. Die Konstruktion des Absorptionsrohres ergibt sich aus Fig. 1. Die Methode gestattet auch gleichzeitige quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd und Kohlensäure, in welchem Falle der Absorptionsapparat zwischen dem Siedekolben und den U-Rohren in einen Kohlensäurebestimmungsapparat nach Fresenius[1]) eingeschaltet wird. Durch die Apparatur wird ein luftfreier Stickstoffstrom

[1]) Treadwell, Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie 2, 10. Aufl., S. 326.

geleitet. Der Siedekolben (ein 100 ccm-Särnströmkolben) wird anfangs vorsichtig erwärmt, so daß sich die Blasen im seitlichen Rohr noch gut zählen lassen. Nach gelindem Sieden während 10 Minuten vergrößert man die Flamme, so daß ein starker Wasserdampfstrom in die Wasserstoffperoxydlösung eingeleitet wird, wodurch diese zur Siedehitze erwärmt wird. Dabei zersetzt sich das Wasserstoffperoxyd und die Kohlensäure wird ausgetrieben und im Kaliapparat absorbiert. Nachdem etwa 10 ccm der Lösung überdestilliert sind, unterbricht man die Erwärmung und verstärkt den Stickstoffstrom.

Analysen von titrierten Sulfitlösungen

Zwecks Prüfung der Methode wurden Sulfitlösungen bereitet und jodometrisch eingestellt. Die Lösung wurde in den Apparat pipettiert, mit HCl angesäuert und dann das SO_2 in die Wasserstoffperoxydlösung übergetrieben.

	Gefundene g $BaSO_4$			Nach jodometrischen Bestimmungen ber. $BaSO_4$
Lösung 1:	0,1738	0,1734	—	0,1735
Lösung 2:	0,2522	0,2524	0,2517	0,2519

Bestimmung von Kohlensäure bei Gegenwart von Schwefeldioxyd

Einwage:	0,2088 g $KHCO_3$	berechnet	43,96% CO_2
Gefunden:	0,0917 g CO_2	entsprechend	43,92% CO_2

Sulfinessigsäure

10 g Äthylen-bis-sulfonessigsäure werden in 140 ccm Wasser suspendiert und mit etwas mehr als $^3/_2$ Äquivalenten 4n-Natronlauge versetzt, wobei man eine klare Lösung erhält. Nach 24 Stunden wird die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und mit einer Lösung von 10 g Strontiumchlorid in wenig Wasser versetzt. Das Volumen der Lösung beträgt nun etwa 200 ccm. Man versetzt mit 260 ccm Aceton, anfangs nur tropfenweise unter kräftigem Schütteln, bis die Lösung sich trübt. Man läßt dann stehen, bis die Lösung wieder klar wird und setzt nun erst den Rest des Acetons im Laufe einer Stunde zu. Nach Zusatz der gesamten Acetonmenge läßt man über Nacht stehen, wobei noch eine geringe Menge Strontiumsalz ausfällt. Die krystallinische Fällung wird abgesaugt; sie besteht aus fast reinem sulfinessigsauren Strontium. Zum Umkrystallisieren

löst man 1 g Salz in 30 ccm Wasser und versetzt in der oben beschriebenen Weise mit 35 ccm Aceton. Ausbeute etwa 90 % Rohprodukt. Bei jedem Umkrystallisieren verliert man etwa 10 %. Das Salz ist nach zweimaligem Umkrystallisieren rein, und enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum $^1/_2$ H_2O. Der Wassergehalt variiert etwas, wie sich aus den folgenden Analysen an zwei verschiedenen Präparaten ergibt. SO_2 wurde nach der oben beschriebenen Methode bestimmt.

0,1376 g Subst.: 0,1156 g $SrSO_4$. — 0,2436 g Subst.: 0,2597 g $BaSO_4$. — 0,1905 g Subst.: 0,1582 g $SrSO_4$. — 0,1847 g Subst.: 0,1954 g $BaSO_4$.

$C_2H_2O_4SSr + {}^1/_2 H_2O$	Ber. Sr 40,07	SO_2 29,26
	Gef. „ 40,08, 39,62	„ 29,29, 29,05.

Das Verhältnis Sr/SO_2 ist in beiden Fällen fast dasselbe, nämlich 1,0005 bzw. 0,9970.

0,1978 g Subst.: 0,0799 g CO_2, 0,0261 g H_2O.

$C_2H_2O_4SSr + {}^1/_2 H_2O$	Ber. C 10,98	H 1,38
	Gef. „ 11,09	„ 1,49

Bei Destillation einer Lösung des Strontiumsalzes mit Schwefelsäure zerfällt die Sulfinessigsäure, wobei Essigsäure gebildet wird. Diese wurde nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd durch eine zweite Destillation von der schwefligen Säure getrennt. Das zweite Destillat, welches nur Essigsäure enthalten soll, verbrauchte in einem Falle 15,5 ccm 0,52 n-Lauge, ber. 17,0 ccm. Die neutralisierte Lösung wurde konzentriert und mit Silbernitrat gefällt.

0,1793 g Subst.: 0,1156 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$	Ber. Ag 64,61	Gef. Ag 64,47

Wenn eine Lösung von sulfinessigsaurem Strontium mit Wasserstoffperoxyd versetzt wird, tritt nach einiger Zeit eine schwerlösliche krystallinische Fällung auf, deren Löslichkeitsverhältnisse usw. gänzlich mit denen des von Stillich[1]) beschriebenen Salzes der Sulfoessigsäure übereinstimmen, welches etwas mehr als 1 H_2O enthält. Das Salz wurde nach einmaligem Umkrystallisieren analysiert.

0,1759 g Subst.: 0,1309 g $SrSO_4$. — 0,2509 g Subst.: 0,0902 g CO_2, 0,0404 g H_2O.

---

[1]) Stillich, dies. Journ. 75, 544 (1907).

$C_2H_2O_5SSr+H_2O$	Ber. Sr 35,95	C 9,85	H 1,64
	Gef. „ 35,50	„ 9,80	„ 1,80

Das Strontiumsalz der Sulfinessigsäure ist in reinem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus nur schlecht. Die Lösung wird von Phenolphthalein nicht gefärbt.

Das Silbersalz der Säure erhält man durch tropfenweises Fällen einer Strontiumsalzlösung mit einer Silbernitratlösung bei 30—40° C. 8,4 g Strontiumsalz gaben 12,0 g Silbersalz, berechnet 12,9 g.

Das Silber wurde in salpetersaurer Lösung nach Austreiben des SO_2 durch Kochen als AgCl bestimmt.

0,1844, 0,4286, 0,2768 g Subst.: 0,1552, 0,3611, 0,2328 g AgCl.

$C_2H_2O_4SAg_2$	Ber. Ag 63,86	Gef. Ag 63,35, 63,41, 63,30

Die SO_2-Bestimmung im oben beschriebenen Apparat ergab:

0,4126 g Subst.: 0,2861 g $BaSO_4$.

$C_2H_2N_4SAg$	Ber. SO_2 18,96	Gef. SO_2 19,03

Die Silberbestimmungen wurden an drei verschiedenen Produkten nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Alkohol ausgeführt, gaben aber immer zu niedrige, aber verhältnismäßig konstante Werte.

Aus dem Reaktionsgemisch nach dem Zerfall der Bis-Sulfonsäure erhält man nur dann ohne Zusatz von Aceton, Alkohol u. dgl. Fällungen mit Metallsalzen, z. B. mit Bleiacetat, wenn es sehr konzentriert ist. Diese Fällungen sind jedoch nicht einheitlich. Das Bariumsalz fällt zusammen mit dem Salz der Oxyäthylsulfonessigsäure nach Zusatz von $BaCl_2$ und Alkohol.

In neutraler und alkalischer Lösung ist die Sulfinessigsäure auch bei kürzerem Erwärmen beständig. In saurer Lösung wird auch bei niedriger Temperatur sofort SO_2 abgespaltet. Die Isolierung der Säure aus wäßriger Lösung ist daher ausgeschlossen. Versuche, das Silbersalz mit ätherischer Salzsäure bei —20° C zu zerlegen, waren ergebnislos, da auch dabei SO_2 abgespaltet wird. Beim Verdampfen der Ätherlösung wurden Krystalle von Eisessig erhalten.

Bei —70° C kann man jedoch in Aceton eine ziemlich beständige Lösung der Sulfinessigsäure erhalten. Zu diesem Zwecke wird in eine Suspension des Silbersalzes in Aceton,

die mit Kohlensäureschnee und Alkohol in einem Weinholdbecher gekühlt wird, unter Turbinieren die berechnete Menge gasförmiger, trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Umsetzung erfolgt ziemlich glatt. Das Silberchlorid wird durch ein Filtrierrohr im Vakuum abfiltriert und das Filtrat in einem zweiten, in derselben Weise gekühlten Gefäß aufgefangen. Diese Lösung wird dann zu Natronlauge gegossen, in der kein Zerfall stattfindet. Die ganze Operation beansprucht eine Zeit von $1^1/_2$ Stunde. Die Lösung gibt keine Silberreaktionen, woraus folgt, daß möglicherweise unzersetztes Silbersalz der Säure beim Filtrieren zurückgehalten wurde. Wenn man die Lösung mit Wasserstoffperoxyd versetzt, erhält man nach dem Ansäuern eine kaum merkliche Reaktion auf Schwefelsäure, woraus sich ergibt, daß die Sulfinessigsäure sich in der Acetonlösung nicht nennenswert zersetzt hat. Aus der Lösung konnten dann 75 % der berechneten Menge sulfoessigsaures Strontium isoliert werden. Durch diesen Versuch wurde also festgestellt, daß die Sulfinessigsäure bei einer Temperatur von $-70°$ C in Aceton ziemlich beständig ist.

Oxyäthylsulfonessigsäure

Aus der vom Hauptanteil der Sulfinessigsäure befreiten Lösung kann die Oxyäthylsulfonessigsäure als Bleisalz isoliert werden. Man verfährt dabei folgendermaßen. Strontium wird mit Soda gefällt, das Aceton wird abgedampft, die Sulfinessigsäure durch Salzsäure zersetzt und SO_2 durch Aufkochen entfernt. Aus der neutralisierten Lösung wird das Chlor mit Silbernitrat und Chromat als Indicator gefällt. Die Chromsäure wird mit etwas Bleinitrat gefällt und das Filtrat von der Fällung wird auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens eingeengt. Die Lösung wird mit einer konz. Lösung der berechneten Menge Bleinitrat versetzt und das doppelte Volumen der Lösung an Alkohol zugesetzt. Das Bleisalz fällt als zähe Masse aus. Die Lösung wird abgegossen und zum Rückstand wird Wasser gesetzt, worauf das Salz beim Reiben krystallisiert. Es wird zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute etwa 45 % reines Produkt. Das Salz krystallisiert in verfilzten Nadeln, welche die ganze Lösung erfüllen.

Das Salz gibt über Schwefelsäure leicht $1\,H_2O$ ab. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Formel des wasserhaltigen Salzes zu schreiben ist $O(CH_2CH_2SO_2CH_2COO)_2Pb + H_2O$. Entsprechende Salze der Glykolsäure mit Antimon sind von Jordis und Meyer[1]) beschrieben worden. Die Säure als solche geht nicht in dieser Weise in Äther über. Von Otto[2]) ist gezeigt worden, daß Oxysulfone leicht in Äther übergehen.

Analysen von an der Luft getrocknetem Salz

0,2078 g Subst.: 0,1165 g $PbSO_4$. — 0,2285 g Subst.: 0,1482 g CO_2, 0,0528 g H_2O.

$C_8H_{12}O_9S_2Pb + H_2O$	Ber.	Pb 38,27	C 17,74	H 2,61
	Gef.	„ 38,30	„ 17,69	„ 2,59.

Analysen von im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetem Salz

0,1478 g Subst.: 0,0859 g $PbSO_4$. — 0,1978 g Subst.: 0,1339 g CO_2, 0,0413 g H_2O.

$C_8H_{12}O_9S_2Pb$	Ber.	Pb 39,58	C 18,35	H 2,31
	Gef.	„ 39,70	„ 18,47	„ 2,33.

Das Bleisalz kann aus dem reinem Natriumsalz der Säure gefällt werden. Die Fällung erfolgt jedoch bei Gegenwart von auch nur mäßigen Mengen Neutralsalzen, insbesondere Acetat, nicht oder nur unvollständig. Unter diesen Bedingungen fällt es nur aus konz. Lösung bei Zusatz von Alkohol einigermaßen vollständig, und zwar meistens amorph.

Die reine Oxyäthylsulfonessigsäure erhält man aus dem Bleisalz durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff. In die wäßrige Suspension des Salzes wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und die Lösung dann auf der Maschine geschüttelt. Dann wird neuerdings Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Bleisalz umgesetzt ist. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat bei 30° C im Luftstrom verdampft. Dabei scheidet sich die Säure in gut ausgebildeten Krystallen ab, die bei 87—89° C schmelzen.

0,2249 g Subst.: 11,41 ccm 0,1171 n-Natronlauge. — 0,1575 g Subst.: 0,2199 g $BaSO_4$. — 0,2038 g Subst.: 0,2130 g CO_2, 0,0878 g H_2O.

$C_4H_8O_5S_2$	Ber.	Äqv.-Gew. 168,15	S 19,07	C 28,56	H 4,80
	Gef.	„ 168,3	„ 19,18	„ 28,51	„ 4,82.

[1]) Jordis u. Meyer, Abegg, Handb. d. anorg. Chem. 3:3, 608.
[2]) Otto u. Damköhler, dies. Journ. [2] 30, 358 (1884).

Die Säure gibt wie die Glykolsäure mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Ferrisalzen und Ammoniak Aldehydgeruch, wahrscheinlich Formaldehyd. Wenn die Säure in alkalischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff in berechneter Menge behandelt wird, geht dieser in Lösung. Die sich dabei bildende Verbindung reagiert mit Bromäthyl und Benzylchlorid, die Reaktionsprodukte zeigen jedoch ganz andere Löslichkeitsverhältnisse, als die von Holmberg[1]) dargestellten entsprechenden Verbindungen der Glykolsäure. Die Blei- und Kupfersalze dagegen gleichen den von Holmberg beschriebenen Salzen.

Bromierungsversuche. Darstellung von (Dibrommethyl-sulfonyl-äthyl)-äther

Äthylen-bis-sulfonessigsäure wird mit Lauge, wie oben beschrieben, zersetzt. Die Sulfinessigsäure wird durch Salzsäurezusatz zersetzt, die Lösung neutralisiert und mit überschüssigem Bicarbonat versetzt. Man leitet dann in die Lösung einen mit Bromdämpfen beladenen Luftstrom ein. Die Lösung darf während der Reaktion nur schwach gelb gefärbt sein. Die Bromierung muß langsam erfolgen und nimmt mehrere Tage in Anspruch. Bei direktem Zusatz von Brom und bei Bromierung in saurer Lösung erhält man schmierige Produkte. Die sich abscheidende Fällung wird von Zeit zu Zeit abfiltriert und zuerst aus Chloroform, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 126,5—127,5° C. Die Analysen entsprechen der Formel: $O(CH_2CH_2SO_2CHBr_2)_2$.

0,1506 g Subst.: 0,2075 g AgBr, 0,1280 g $BaSO_4$. — 0,1753 g Subst.: 0,0856 g CO_2, 0,0296 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5S_2Br_4$	Ber. Br 58,60	S 11,75	C 13,19	H 1,85
	Gef. „ 58,64	„ 11,68	„ 13,32	„ 1,89.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton

0,1241 g, 0,3181 g Subst. in 5,66 g Aceton: $\Delta T = 0{,}070°$, 0,184°.

$C_6H_{10}O_5S_2Br_4$ Ber. 546 Gef. 564, 550.

Es sei hier bemerkt, daß im allgemeinen bei der Bromierung von Sulfoncarbonsäuren von der Form $-SO_2CH_2COOH$ die Substitution an der CH_2-Gruppe mit Abspaltung von Kohlensäure verbunden ist.

[1]) Holmberg, dies. Journ. [2] 75, 173 (1907).

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität

Über das Zerlegen der Säuren aus Erdnußöl unter Verwendung neuer Prinzipien bei der fraktionierten Destillation

Von **Ernst Jantzen** und **Carl Tiedcke**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 4. Juni 1930)

Die Frage, ob Fettsäuren mit verzweigten Ketten oder mit Ketten von ungerader Kohlenstoffzahl in den natürlichen Fettsäuren vorkommen, ist chemisch wie biologisch wichtig. Die An- oder Abwesenheit bestimmter Verzweigungstypen der Ketten und bestimmter ungerader Kohlenstoffzahlen kann Aufschlüsse über die biologische Synthese der Fettsäuren geben.

Aus diesem Grunde haben wir geprüft, ob die Isobehensäure (Isodocosansäure C_{22}) von Ehrenstein und Stuewer[1]) tatsächlich eine Isosäure ist. In Verbindung damit haben wir die strittige Frage, welche Struktur die sogenannte Lignocerinsäure aus Erdnußöl besitzt, untersucht.

Ehrenstein und Stuewer[1]) haben vor einigen Jahren im hiesigen Institut gefunden, daß die Schmelzpunkte der nach den damals bekannten Methoden aus Erdnußöl hergestellten Arachinsäure und ihrer Derivate nicht mit denen synthetischer Arachinsäure (n-Eicosansäure C_{20}) und ihrer Derivate übereinstimmen. Sie fanden überdies an verschiedenen teils selbstbereiteten, teils fremden Präparaten das Molekulargewicht der Docosansäure (C_{22}). Es lag aber auch nicht n-Docosansäure vor, denn dafür schmolzen die Säuren viel zu tief. Aus diesen Gründen sahen die Autoren die Erdnuß-Arachinsäure als eine Isodocosansäure an. Cohen[2]) konnte 3 Jahre später aus Erd-

[1]) Ehrenstein u. Stuewer, dies. Journ. 105, 199—207 (1922).

[2]) Cohen, Akademie van Wetenschapen te Amsterdam, Proc. sect. science 28, 2, 630—635 (1925).

nußöl die wahre n-Eicosansäure und eine als Lignocerinsäure (C_{24}) (Schmp. 80—80,5°) angesprochene Substanz gewinnen. Er verneint die Anwesenheit einer Docosansäure. Schließlich konnten Holde, Bleyberg und Rabinowitsch[1]) aus einer in üblicher Weise bereiteten Erdnuß-„Arachinsäure" n-Docosansäure gewinnen. Sie schieden auch Fraktionen ab, in denen sie Andeutungen für eine Heneicosansäure (C_{21}) und eine Pentacosanäure (C_{25}) erblicken.

Die Tetracosansäure des Erdnußöls, Lignocerinsäure genannt, wird seit den Untersuchungen von Meyer, Brod und Soyka[2]) als Isotetracosansäure angesehen. Da aber die von den Autoren untersuchte Säure nicht einwandfrei einheitlich war, ist auch der Strukturbeweis nicht zwingend, worauf schon P. Brigl[3]) in seiner Arbeit über die Tetracosansäure des Buchenholzteers hinwies. Cohen und auch Holde (a. a. O.) bezweifeln ebenfalls die Feststellung von Meyer und seinen Mitarbeitern, haben aber ebensowenig wie ihre Vorgänger n-Tetracosansäure aus dem Erdnußöl abgeschieden. In jüngster Zeit hat F. A. Taylor[4]) aus Erdnußöl eine Säure in sehr kleinen Mengen abgeschieden, die ungefähr das Äquivalentgewicht einer Tetracosansäure hat und einen Schmelzpunkt besitzt, der 1° unter dem der normalen Säure liegt. Er hält das Präparat für n-Tetracosansäure, ohne allerdings eine Analyse oder eine Konstitutionsbestimmung anzugeben.

Die Isolierung wirklich einheitlicher Stoffe aus den natürlichen Fettsäuren ist, wie bekannt, und wie die erwähnten Arbeiten aufs neue beweisen, recht schwierig. Es erschien uns möglich, die Wirkung der fraktionierten Destillation durch Schaffung einer für das Hochvakuum geeigneten Kolonne bedeutend zu steigern.

Je geringer die Drucke werden, desto schwieriger wird es, mit Kolonnen zu destillieren. Wegen der geringen Wärmekapazität der sehr dünnen Dämpfe fallen die äußeren Wärmeverluste der Kolonne unverhältnismäßig stark ins Gewicht, um

---

[1]) Holde, Bleyberg u. Rabinowitsch, Ber. **62**, 177ff. (1929); Chem. Umschau f. F. u. Ö. **36**, 245 (1929).

[2]) Meyer, Brod u. Soyka, Monatsh. **34**, 1113 (1913).

[3]) P. Brigl u. E. Fuchs, Z. f. physiol. Chem. **119**, 179ff. (1922).

[4]) F. A. Taylor, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. **25** (1929).

so mehr, als man sehr geringe Drucke nur für hochsiedende Stoffe anzuwenden pflegt. Wegen der hohen linearen Geschwindigkeit der Dämpfe ist das Druckgefälle in der Säule, verglichen mit dem herrschenden absoluten Druck, sehr groß. Schon kleine Änderungen in der Destillationsgeschwindigkeit bewirken prozentual erhebliche Schwankungen des Druckes im Blasenraum. Weil bei niedrigen Drucken kleine Druckänderungen die Siedetemperatur stark verschieben, schwanken die Temperaturen in einer Hochvakuumkolonne erheblich. Die Temperaturschwankungen mindern den Effekt und machen ein genaues Einteilen der Fraktionen nach den Siedepunkten unmöglich.

Wir versuchten diese Schwierigkeit durch eine Spezialkolonne, die in Verbindung mit einem Analysator für das Destillat steht, zu überwinden. Die Kolonne zeichnete sich, wie unten näher dargelegt wird, durch folgende Eigenschaften aus: gute Wärmeisolation, Kompensation der unvermeidlichen Wärmeverluste durch elektrische Heizung, geringe Wärmekapazität, geringen Widerstand für den Dampfstrom, mechanische Trennung des Kondensats am oberen Kolonnenende in viel Rücklauf und wenig Destillat. Der Wirkungsgrad der Kolonne zeigte sich in einem Versuche mit den Methylestern der Palmitin- und der Stearinsäure dem der gewöhnlichen Destillation unter dem gleichen Druck von 0,03 mm mehrfach überlegen.

Der Analysator gestattete, die Schmelzpunkte im Destillationsapparat selbst ohne Störung der Destillation in rascher Folge zu bestimmen und dadurch die Fraktionen rationell einzuteilen.

Es gelang daher, aus den Methylestern der hochschmelzenden Fettsäuren des Erdnußöls durch eine Serie von Destillationen in guter Ausbeute 3 Fraktionen von sehr nahe konstant bleibendem Schmelzpunkt[1]) zu erhalten. Die Schmelzpunkte dieser Fraktionen ließen sich auch durch 6—8maliges Umkrystallisieren bei absichtlich großen Verlusten bis zur Kon-

[1]) Wir legen keinen Wert auf die Wiedergabe von Siedepunkten. Denn im Hochvakuum sind die Siedepunkte nicht so genau reproduzierbar, wie es zur Unterscheidung von Stoffen mit geringen Differenzen im Siedepunkt erforderlich wäre.

stanz des Schmelzpunktes nur noch wenig (höchstens um 0,4°, im Beckmannschen Apparat für Gefrierpunktsbestimmungen gemessen) steigern.

Die aus den Fraktionen hergestellten Säuren zeigten nach wenigen Krystallisationen einen völlig konstant bleibenden Schmelzpunkt. Sie erwiesen sich, durch das titrimetrisch ermittelte Molekulargewicht und durch Mischschmelzpunkte mit synthetischen Produkten (s. unten) identifiziert, als

n-Eicosansäure . . .	Schmp. 74,8—75,1° [1])
n-Docosansäure . .	„ 79,9°
n-Tetracosansäure . .	„ 84,2°

Wir haben uns besondere Mühe gegeben, die Reinheit der Säuren auch durch das dilatometrisch gemessene Schmelzintervall zu charakterisieren. Die so bestimmten Intervalle betrugen nur 2—3 Zehntel Grad.

Damit wird in den Fettsäuren des Erdnußöls das Vorkommen der n-Eicosansäure und der n-Docosansäure bestätigt und die Anwesenheit von n-Tetracosansäure erstmalig sicher festgestellt.

Es ist eine historische Tatsache, daß Fettsäuren mit Isoketten oder mit Ketten von ungerader Kohlenstoffzahl regelmäßig da gefunden wurden, wo zu der betreffenden Zeit die Grenzen des Trennungsvermögens der Methoden lagen und daß nach dem Vorrücken der Grenzen die ungewöhnlichen Glieder nicht wieder erhalten wurden. Hieraus muß man folgern, daß Gemische für Individuen angesehen wurden, und daß das Vorkommen bis dahin unbekannter Fettsäuren erst dann erwiesen ist, wenn sie mit der gleichen synthetischen Säure durch Mischschmelzpunkt identifiziert worden sind.

In diesem Sinne ist das Vorkommen der Isobehensäure von Ehrenstein und Stuewer im Erdnußöl äußerst zweifelhaft. Das gleiche gilt für alle in der Literatur beschriebenen Lignocerinsäuren aus Erdnußöl. Wir fanden, obwohl wir die hochschmelzenden Erdnußölfettsäuren viel weitgehender

---

[1]) Diese Schmelzpunkte sind im Thermostaten bestimmt worden. Im üblichen Schwefelsäurebad sind die Werte bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 1°/Min. und einem Durchmesser des Kapillarröhrchens von 1,5 mm um 1,5° höher.

trennten als es bisher geschehen ist, nur normale Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl. Auch in den Zwischenfraktionen lagen keine Andeutungen für Säuren mit verzweigter oder ungeradzahliger Kohlenstoffkette vor.

Versuche

Als Rohstoff diente ein Koromandel-Erdnußöl, Kaltschlag, das uns von der Firma „Harburger Ölwerke Brinckman & Mergell" in freundlicher Weise überlassen worden war. Wir möchten den Herren der Firma auch an dieser Stelle für die Unterstützung verbindlichst danken.

Aus dem Öl wurden durch Verseifung mit heißer wäßriger Natronlauge die Fettsäuren gewonnen. Aus 8,3 kg dieser Säuren wurden zunächst durch Destillation unter Minderdruck die niedrigsiedenden Fettsäuren abgetrennt.

Entfernung der niedrigsiedenden Säuren durch Destillation

Apparat. Auf einer mit Gas beheizten, gegen Wärmeverlust isolierten, schmiedeeisernen Destillierblase von 25 Liter Inhalt war mit Flanschen und einer Bleidichtung ein schräg-abwärts gerichtetes schmiedeeisernes Kühlrohr von 5 cm Weite und 150 cm Länge befestigt. Als Vorlage dienten zwei übereinandergesetzte Scheidetrichter von je 1,5 Liter Inhalt. Der Apparat wurde durch eine leistungsfähige Ölpumpe von Pfeiffer, Wetzlar (Modell 1315) auf einen Druck von 0,4—0,2 mm Hg ausgepumpt. Für kleinere Mengen wurde die große Blase gegen eine 5 Liter fassende Blase ausgetauscht. In jede Blase war ein 10 mm weites, unten zugeschweißtes, bis auf den Boden reichendes, dünnwandiges Stahlrohr eingeschraubt, in dem durch ein eingeführtes Thermometer die Temperatur der Blasenflüssigkeit gemessen wurde.

Destillation der Säuren. Durch eine Folge von zehn Einzeldestillationen wurden die hochsiedenden Anteile der Fettsäuren schließlich in einer letzten Destillatfraktion von 591 g und in einem Blasenrückstand von 1895 g gesammelt. Als Kriterium für die Einteilung der Fraktionen diente der Er-

starrungspunkt. Die tiefsiedenden Anteile zeigten Erstarrungspunkte bis hinauf zu 33°, die ölsäurehaltigen Mittelfraktionen waren bei Zimmertemperatur flüssig, der Blasenrückstand erstarrte bei etwa 50°.

Entfernung der niedrigschmelzenden Säuren durch Krystallisation

Aus der Destillatfraktion wurden die bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und dann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. — Der Blasenrückstand, der auch noch reichlich flüssige Bestandteile enthielt, wurde in kaltem Petroläther aufgenommen. Dabei blieben geringe Mengen Schmieren, die auch etwas Eisen aus der Blasenwand enthielten, zurück. Der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand wurde mit heißem Methylalkohol behandelt. Die Lösung wurde von kleinen Mengen zurückgebliebener Schmiere abgegossen, mit wenig aktiver Kohle geschüttelt, filtriert und zum Krystallisieren abgekühlt. Die erhaltenen Krystalle wurden noch zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. (Vielleicht würde die Reinigung des Blasenrückstandes etwas leichter gewesen sein, wenn anstatt der Eisenblase eine solche aus Aluminium zur Verfügung gestanden hätte.) Insgesamt fielen 430 g feste Fettsäuren vom mittleren Molekulargewicht 345 (Docosansäure 340,4) an. Ausbeute 5,2% vom Ausgangsmaterial.

Veresterung der hochschmelzenden Säuren

Die Fettsäuren wurden durch 4stündiges Erhitzen mit 10 Teilen Methylalkohol und 0,4 Teilen konz. Schwefelsäure unter Rühren verestert. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit 1prozent. Sodalösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther vertrieben. Die erhaltenen Rohester wurden in mehreren Portionen aus einem Glaskolben von 500 ccm Inhalt, der mit einem Dampfabführungsrohr von 1,7 cm lichter Weite versehen war, bei einem Druck von 0,1 mm destilliert. Die Fraktionen wurden nach ihren Erstarrungspunkten in 3 Gruppen 38—45, 45—52, 52—55° eingeteilt. Ausbeute 428 g = 96% d. Th.

Fraktionierung der Methylester mit Hilfe der Hochvakuum-Destillierkolonne und des Analysators

Kolonne und Analysator. Der gläserne Apparat (vgl. Fig. 1) besteht im wesentlichen aus dem Destillierkolben *K*, der Säule *S*, dem Rückflußkühler *R*, der Ausflußdüse *D*, dem Analysator *A* und der Vorlage *V*. Der Boden des Kolbens *K* ist breit und so flach wie bei Minderdruck zulässig, damit die Flüssigkeit in ihm auf einer großen Oberfläche bei geringer Schichthöhe verdampfen kann. Am Kolben dient ein seitlicher Ansatz von 0,8 cm lichter Weite und 10 cm Länge zum Füllen und Entleeren. Er wird durch ein Stückchen dickwandigen Gummischlauch und ein bis auf den Boden reichendes Thermometer verschlossen. Die übliche Siedecapillare fehlt, weil die Stoffe im Hochvakuum ohne Stoßen von der Oberfläche her verdampfen. Der Kolben verjüngt sich nach der Säule hin in Form einer Einströmungsdüse. Die Säule ist innen 3,8 cm weit, bis zum oberen Rand 60 cm lang und unten ein wenig verjüngt. Auf der Verjüngung ruht wagerecht eine uhrfederartige Spirale aus Aluminiumband, die die Säulenfüllung trägt. Die 45 cm hohe Füllung (in der Fig. 1 nur teilweise wiedergegeben) besteht aus Ringen von 1 cm Höhe und 1 cm Breite aus Aluminiumblech von 0,2 mm Stärke. Außen ist die Säule von Korkringen von 1,5 cm Wandstärke umgeben. Um die Korkringe sind drei Lagen Asbestpapier gelegt. Hieran lagern sich drei vertikal übereinandergeordnete, fast sich berührende Heizgitter in Zylinderform, in der Fig. 1 mit *a*, *b*, *c* bezeichnet. Jeder Zylinder ist gewickelt aus einer rechteckigen Heizplatte von 15 × 20 cm, Widerstand 25 Ohm, für 110 Volt. Die Gitter sind hintereinander geschaltet. Um diese Gitter sind

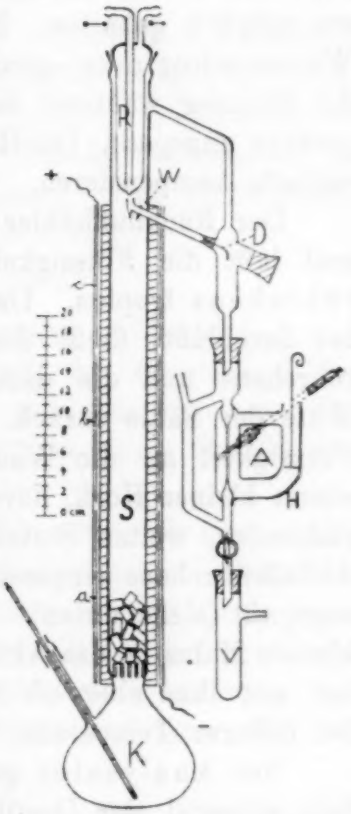


Fig. 1

4 Lagen Asbest gewickelt, um den Asbest eine Lage Aluminiumblech von 0,2 mm Stärke und um dieses einige Drähte, die alles zusammenhalten.

Die Temperatur in der Säule muß von den Dämpfen in ihrem Innern bestimmt werden. Deshalb ist 1. die Wärmekapazität durch kleines Gewicht des Füllmaterials so gering wie möglich gehalten, 2. die Korkschicht zum Schutz gegen Wärmeverlust oder -gewinn um das Glas gelegt und 3. wird die Heizung während des Betriebs fortlaufend der Innentemperatur angepaßt. Die Heizung soll nur die natürlichen Wärmeverluste kompensieren.

Der Rückflußkühler *R* kondensiert die gesamten Dämpfe und läßt die Flüssigkeit in die obere Öffnung des Abflußröhrchens tropfen. Da die Abflußdüse *D* nur wenig Destillat durchläßt, fließt das meiste über den Rand des Abflußröhrchens und die darunter befindliche Abtropfspitze in die Mitte der Säule zurück. Ein Glaswulst *W* verhindert, daß die Flüssigkeit an die Wand läuft. Die Abflußdüse *D* ist mit einem kleinen Kork, durch den dem Abflußröhrchen gegenüberstehenden, weiten Stutzen in die konische Erweiterung des Abflußröhrchens eingesetzt. Die Weite der Düse ist dem Stoff angepaßt (siehe unten). (An Stelle der Düse kann man einen kleinen Hahn in das Abflußröhrchen einschmelzen lassen. Man hat mit ihm aber oft Schwierigkeiten, wenn das Schmierfett bei höherer Temperatur flüssig wird.)

Der Analysator gestattet, die Schmelzpunkte des Destillats während der Destillation zu bestimmen. Das Destillat durchfließt in ihm eine Glascapillare, die von einem Glasmantel umgeben ist. Der Mantel kommuniziert mit dem Heizrohr *H*. Füllt man den Mantel und das Heizrohr mit kaltem Wasser oder einer anderen kalten Flüssigkeit, so kann man das Destillat zum Erstarren bringen und durch Erwärmen des Heizrohrs wieder aufschmelzen. Ein Thermometer, das durch einen schrägen Seitenstutzen des Mantels gesteckt ist, zeigt die Temperatur des Wassers an. Es ist zweckmäßig, das Wasser mit einem Kupferdraht zu rühren, der unten uhrfederartig zu einer wagerechten Scheibe aufgerollt ist.

An besonderen Nebengeräten werden gebraucht: Ein Ölbad für den Kolben, eine Quecksilberdampfstrahlpumpe für die

Säule, eine für die Vorlage (Hanff & Büst D.V.) und ein Manometer nach Mc Leod.

Die Brauchbarkeit der Kolonne und des Analysators haben wir durch die Trennung der Methylester von Palmitinsäure und Stearinsäure erwiesen. Wir geben den Versuch in Form eines Betriebsbeispiels wieder.

Zunächst wird die Heizformel für die Kolonne festgestellt. Es wird die Hälfte der Ringe aus der Säule entfernt und dafür ein Thermometer eingeführt. Dann werden für verschiedene Stromstärken, reguliert durch einen Vorschaltwiderstand, die zugehörigen Innentemperaturen bestimmt. Die Meßresultate lassen sich graphisch oder durch eine Formel

$$\text{Temperatur} = a + k \cdot \text{Watt}$$

für einen weiten Bereich hinreichend genau wiedergeben. a ist die Ordinate der Kurve im Nullpunkt der Abszisse, k der Tangens des Winkels der Geraden mit der Abszisse. Für unseren Apparat war $a = 48$, $k = 1{,}47$, in einem Bereich von 110—220°.

Dann wird die Ausflußdüse gewählt. Sie soll etwa 0,15 g Destillat/min = 5 Tropfen/min durchfließen lassen. Man befestigt zur Eichung die Düse mit einem kleinen Kork unten an einem senkrechten Glasröhrchen von 8 mm lichter Weite, füllt 6 cm hoch verflüssigten Stearinsäuremethylester ein und zählt die Tropfen. Von verschiedenen Capillaren wird die richtige gewählt.

Der Destillierkolben wird mit 50—150 g Estergemisch beschickt und dann im Ölbade allmählich erhitzt, während die Pumpen den Apparat evakuieren. Es ist zweckmäßig, sofort den Mantel mit der voraussichtlich richtigen Stromstärke zu beheizen. Die Heiztemperatur soll jeweils der Temperatur im Kolben gleich sein. Den Wasserabfluß der Quecksilberpumpen führt man durch den Rückflußkühler R und sorgt durch geeignete Wasserhahnstellung für eine etwa 10° über dem Schmelzpunkt der Ester liegende Kühltemperatur. Wenn Destillat am Rückflußkühler auftritt, reguliert man die Kolbenbeheizung so, daß etwa 25 Tropfen/min in die Säule zurückfallen. Es ist nötig, die Leitung für das Destillat zur Vorlage durch 3 etwa 30 cm unter den beheizten Punkten aufgestellte Bunsenflämm-

chen in einem so warmen Luftstrom zu halten, daß nichts in den Leitungen erstarrt. Das Destillat wird nach den Schmelzpunkten, die in Abständen von etwa 10 Min. genommen werden, in Fraktionen eingeteilt.

Ein Gemisch von 21 g Palmitinsäuremethylester (Schmelzpunkt 28,6°, aus der besten Kahlbaumschen Palmitinsäure) und 50 g Stearinsäuremethylester (Schmp. 38,7°, aus der besten Kahlbaumschen Stearinsäure) gibt bei der Destillation unter 0,03 mm Druck folgende Fraktionen:

Fraktion	Menge in g	Mittlerer Schmp.
1	1,1	29,3
2	2,85	30,1
3	7,25	30,0
4	5,0	28,5
5	3,25	26,9
6	5,9	31,8
7	6,9	37,2
8	13,75	38,6
9	13,0	39,0
Destillat	59,00	
Rückstand	12,0	

Das Ergebnis wird noch anschaulicher durch die obere Kurve des Diagramms 1 wiedergegeben. Die untere Kurve zeigt dagegen, wie das gleiche Gemisch unter dem gleichen Druck aus einem Kolben ohne Benutzung einer Kolonne destilliert. Die besten Fraktionen aus der Destillation mit

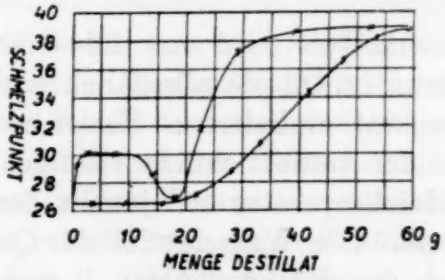


Diagramm 1

Kolonne zeigen die in der Literatur bekannten Schmelzpunkte der reinen Ester. Die Schmelzpunkte sind sogar noch etwas besser als die der Ausgangspräparate.

Trennung der Methylester der hochschmelzenden Fettsäuren aus Erdnußöl. 428 g der Methylester wurden

einer systematischen fraktionierten Destillation in dem beschriebenen Apparat nach der beschriebenen Weise unterworfen. Ein Beispiel soll den typischen Verlauf einer Destillation zeigen. Einwage 148 g Rohester vom beobachteten Schmp. 47,8°. Destillationsdruck 0,03 mm, gemessen in der Vorlage.

Schmelzpunkte im Analysator	Gewicht in g	Fraktion
24,5; 26,0; 28,0; 27,6	6,1	1
27,8; 28,0	3,7	2
31,2; 34,7; 40,8; 42,0	6,0	3
43,0; 43,5; 44,0; 44,2; 44,8; 45,2; 45,2; 45,4; 45,1; 44,4; 43,8	20,7	4
44,0; 43,8; 44,0; 43,9; 44,5; 44,7	16,2	5
47,5; 48,0; 48,5; 48,5; 49,3; 49,2; 50,5; 52,0; 53,0	20,5	6
52,8; 52,8; 52,8; 52,6; 52,7; 52,4; 52,0; 52,0	45,6	7
51,6; 51,5	6,3	8
Destillat	125,1	
Rückstand	23	

Die Zahlenreihe steigt wellenförmig an. Noch klarer zeigt dies das Diagramm 2, in dem die kleinen Kreuze mittlere Werte aus je 2—4 aufeinanderfolgenden Schmelzpunkten dar-

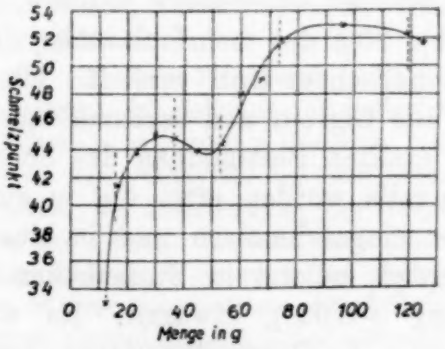


Diagramm 2

stellen. Da jeder Richtungsänderung der Kurve eine Änderung in der Zusammensetzung des Destillats entspricht, kann man nach der Höhe und der Richtung der Kurve die Fraktionen rationell einteilen. Im allgemeinen zeigen die Maxima die reinsten Fraktionen, die Minima unreine an. Die punktierten Senkrechten im Diagramm zeigen die nach diesen Gesichts-

punkten gewählten Fraktionsgrenzen. In einer Serie von Destillationen muß als drittes Kriterium für die Art einer Fraktion noch die Höhe des benachbarten Maximums oder Minimums bekannt sein.

Nach diesen drei Kriterien, nämlich Höhe, Richtung des Kurvenstückes und Höhe des benachbarten Maximums oder Minimums, wurde systematisch in 14 Einzeloperationen destilliert. Es resultierten schließlich drei Fraktionen, deren Schmelzpunkte durch wiederholte Destillation um nicht mehr als 0,2° stiegen, und zwar

a)	etwa 35 g [1]),	Schmp.	44,4—44,7°	im Beckmannschen Apparat gemessen.
b)	„ 80 g,	„	52,4—52,6°	
c)	„ 60 g,	„	57,8—58,0°	

Proben aus jeder Fraktion wurden so lange (6—8 mal) aus Aceton umkrystallisiert, bis sich die Schmelzpunkte in drei aufeinanderfolgenden Krystallisationen identisch zeigten. Die konstanten Schmelzpunkte waren: a) 45,1°, b) 53,0° und c) 58,2°.

Prüfung der Säuren auf Reinheit und Konstitution

Die Prüfung der Säuren auf Reinheit und Konstitution wird eingehend an der Fraktion b) geschildert, weil sie, wie sich zeigte, die strittige Behensäure enthält.

Fraktion b). 30 g des mehrfach umkrystallisierten Esters wurden mit alkoholischem Kali verseift. Ein Teil der Säure wurde zweimal aus Ligroin und sechsmal aus Aceton umkrystallisiert. Zur exakten Bestimmung des Schmelzpunktes und des Schmelzintervalls wurden etwa 4 g in einem Dilatometer über Quecksilber eingeschmolzen und in einem Thermostaten stufenweise steigend, zuletzt in Stufenhöhen von 0,1° (maximale Schwankung ± 0,02°), erwärmt. Es wurde jeweils bis zum Konstantwerden des Quecksilberniveaus gewartet. Während des Schmelzens dauerte jede Stufe etwa 10 Stunden.

---

[1]) Von dieser Fraktion war leider durch Glasbruch $^1/_3$ der Anfangsmenge verloren gegangen. Wegen Kleinheit der verbliebenen Menge konnte die Kolonne hier nicht ihr maximales Trennungsvermögen entfalten. Daher steht die Fraktion, wie schon der Schmelzintervall zeigt, den beiden anderen an Reinheit hier noch ein wenig nach. Über die weitere Reinigung siehe unten.

Temperatur, korr. .	77,50	78,50	79,00	79,50	79,70	79,80	79,90	80,00
Anstieg der Hg-Kuppe in cm	0	0,2	0,25	0,3	0,6	3,5	7,5	7,6
Geschmolzener Anteil in %					8	45	100	

Ein anderer Teil der Säure, der nur je zweimal aus Ligroin und Aceton umkrystallisiert war, hatte innerhalb der relativen Fehlergrenze der Methode $\pm 0{,}05^{\circ}$ den gleichen Schmelzpunkt wie das achtmal umkrystallisierte Produkt.

Die Säure zeigte titrimetrisch gemessen das Molekulargewicht 340,1 ($C_{22}H_{44}O_2 = 340{,}4$).

Zur Identifizierung wurde aus Stearinsäure (bestes Kahlbaumsches Präparat, das durch Destillation des Methylesters und folgende zweimalige Krystallisation der wiedergewonnenen Säure gereinigt wurde; Schmp. 69,2°) auf bekanntem Wege[1])

---

[1]) Meyer, Brod, Soyka, Monatsh. **34**, 1113 (1913); P. Brigl u. E. Fuchs, Z. f. physiol. Chem. **119**, 179ff. (1922).

Wir verfuhren im einzelnen wie folgt:

Stearinsäure-phenyl-ester. Ein Teil Stearinsäure, 4 Teile destilliertes Thionylchlorid. Eine Stunde Wasserbad, Schutz gegen Luftfeuchtigkeit. Abdestillieren des Thionylchlorids, Ölbad zuletzt 10 Minuten 120°, bei 15 mm Druck. Zum Rückstand $^1/_2$ Teil wasserfreies Phenol. Eine Stunde Wasserbad, Schutz gegen Luftfeuchtigkeit. Phenol bei 15 mm Druck abdestillieren, Ölbad bis 150°. Umkrystallisieren aus Äthylalkohol. 95% Ausbeute.

Octa-decanol. Ein Teil Phenylester, 5 Teile feiner Natriumdraht, 200 Teile absoluter Äthylalkohol. Rundkolben von $2^1/_2$ fachem Volumen des Äthylalkohols, mit weitem Steigrohr, auf einem Korkring. Den Ester zunächst in wenig Äthylalkohol heiß lösen, Natriumdraht in Portionen rasch zusetzen, bis Abscheidung von Äthylat, mehr Alkohol, dann wieder Natrium usw. Dauer der Reduktion 5, höchstens 10 Minuten. 40 Teile Wasser hinzusetzen, 4 Stunden auf siedendem Wasserbade. Dreifaches Volumen Wasser hinzusetzen, Äthylalkohol weitgehend abdestillieren, wenigstens viermal mit viel Äther ausziehen. Ausbeute 60%.

Jod-octadecan. Nach der Briglschen Vorschrift für Jod-docosan (a. a. O. S. 180), aber 5 Stunden auf 100° erhitzen.

Octadecyl-malonester. Nach Brigl (a. a. O. S. 181). Vorteilhaft den Äthylalkohol aus der Alkoholatlösung soweit wie möglich abdestillieren; dafür ein dem Destillat gleiches Volumen Malonester mehr verwenden. Octadecyl-malonester nicht isolieren, sofort verseifen. Seifenlösung mit Äther extrahieren, dann sauer ausäthern. Der von Brigl angegebene Zusatz von schwefliger Säure ist hier sehr wichtig.

n-Eicosansäure. Octadecyl-malonsäure eine Stunde 180° in

die n-Eicosansäure und aus dieser die n-Docosansäure hergestellt.

Das synthetische Produkt zeigte im Capillarröhrchen[1]) den Schmp. 79,8—80,0°, die achtmal umkrystallisierte Säure aus der Fraktion b) im Capillarröhrchen den Schmp. 79,9—80,1°, ein gleichteiliges Gemisch von beiden Säuren den Schmp. 79,8 bis 80,1°.

Die Säure aus Fraktion b) ist also n-Docosansäure (Behensäure), wahrer Schmelzpunkt im Dilatometer 79,90° ± 0,1°.

Fraktion c). In gleicher Weise wie Fraktion b) wurde Fraktion c) auf reine Säure verarbeitet. Das titrimetrisch ermittelte Molekulargewicht betrug 367,0 ($C_{24}H_{48}O_2$ 368,5). Die aus der n-Docosansäure der Fraktion b) aufgebaute n-Tetracosansäure zeigte im Capillarröhrchen den Schmp. 83,8—84,0°, die Säure aus der Fraktion c) 84,1—84,3°, ein gleichteiliges Gemisch von beiden 83,9—84,3°.

Die Säure der Fraktion c) ist also Tetracosansäure, wahrer Schmelzpunkt im Dilatometer 84,2° ± 0,1°.

Fraktion a). Die Fraktion a) war leider an Menge nicht so groß, um in der Kolonne mit dem Maximaleffekt destilliert werden zu können. Deshalb mußten wir den Methylester viel häufiger aus Aceton umkrystallisieren, um die Konstanz des Schmelzpunktes zu beweisen. Der Schmelzpunkt war schließlich, im Capillarröhrchen gemessen, 45,1°. Die aus dem

---

Stickstoffatmosphäre. Krystallisieren aus Ligroin und Aceton, Entfärben mit Kohle in Ligroin. Gesamtausbeute der beiden letzten Stufen 75%.

Aufstieg zur Docosansäure und weiter zur Tetracosansäure entsprechend.

Gefundene Schmelzpunkte der synthetischen Produkte im Capillarröhrchen

	Säure	Phenylester	Alkohol	Jodid
C_{18} . . .	69,2°	52°	59°	34°
C_{20} . . .	74,8—75,0	58,5	65 —65,2	41,5—42
C_{22} . . .	79,8—80,0	62,8—63,2	70,8	47,8—48,0
C_{24} . . .	83,8—84,0			

[1]) Wir erhitzten die Capillarröhrchen (dünnwandige, 1,5 mm Durchmesser) stets unter Rühren in einem Schwefelsäurebad mit einer Temperatursteigerung von 0,2°/min in der Nähe des Schmelzpunktes.

Methylester gewonnene Säure zeigte nach viermaligem Umkrystallisieren aus Aceton Konstanz des Schmp. 74,8—75,1°, im Beckmannschen Apparat gemessen. Das titrimetrisch ermittelte Molekulargewicht betrug 313,5 ($C_{20}H_{40}O_2$ 312,4).

Die aus Stearinsäure aufgebaute n-Eicosansäure zeigte im Capillarröhrchen den Schmp. 74,7—75,1°, die Säure aus Fraktion c) 74,9—75,1°, ein gleichteiliges Gemisch beider 74,7 bis 75,0°.

Die Säure ist also n-Eicosansäure (Arachinsäure).

Zusammenfassung

1. Es wird eine Kolonne zum fraktionierten Destillieren im Hochvakuum und eine Vorrichtung zur Messung des Schmelzpunktes des Destillats während der Destillation beschrieben.

2. Es wird an dem Beispiel der Trennung von Methylestern der Palmitinsäure und der Stearinsäure die Wirkung der neuen Apparatur gezeigt.

3. Die hochschmelzenden Säuren des Erdnußöls werden mit Hilfe der Apparatur in n-Eicosansäure, n-Docosansäure und n-Tetracosansäure zerlegt. Damit wird die Anwesenheit der n-Eicosansäure und der n-Docosansäure im Erdnußöl bestätigt und das Vorkommen der n-Tetracosansäure darin erstmalig sicher nachgewiesen.

4. Trotz weitgehender Aufspaltung des Gemisches der hochschmelzenden Erdnußölfettsäuren werden keine Andeutungen für die Anwesenheit von Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl oder verzweigter Kohlenstoffkette gefunden. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß Isobehensäure (Isodocosansäure) oder Lignocerinsäure (Isotetracosansäure) im Erdnußöl vorkommen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Kenntnis der Oxido-Oxazole

(Die Reaktionsfähigkeit positivierter Wasserstoffatome. IV)[1]

Von **W. Dilthey** und **J. Friedrichsen**

(Eingegangen am 28. Juni 1930)

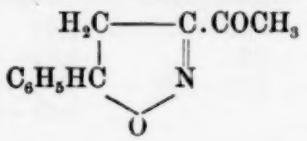
Diacetyl sowie sein Monoxim sind schon häufig Gegenstand von Kondensationsversuchen mit Aldehyden gewesen. In neuerer Zeit hat besonders Diels[2]) die Kondensation aromatischer Aldehyde mit Diacetylmonoxim eingehend studiert und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

In alkalischer Lösung, allerdings unter bestimmten Bedingungen, kondensiert sich Diacetylmonoxim, z. B. mit Benzaldehyd unter Austritt einer Molekel Wasser und Bildung einer normalen Benzylidenverbindung

$$C_6H_5\cdot CH{=}CH.C(:NOH).CO.CH_3, \quad (I)$$

bei welcher nach dem Resultat der Beckmannschen Umlagerung der Aldehydrest nicht in die der Carbonyl-, sondern in die der Oximgruppe benachbarte CH_3-Gruppe eingetreten ist.

Genau nach der Vorschrift von Diels und Sharkoff arbeitend, haben wir diesen Körper dargestellt und uns davon überzeugt, daß er die nach der Theorie vorauszusehende Halochromie mit konz. Schwefelsäure deutlich gibt, doch nur für einen Moment, dann verschwindet die orangerote Farbe und es tritt wieder Farblosigkeit ein. Dieser Farbwechsel ist leicht verständlich, da schon Diels und Sharkoff feststellten, daß der Körper I sich mit Säure nach kurzer Zeit wahrscheinlich zum 3-Acetyl-5-phenyl-4,5-dihydroisoxazol



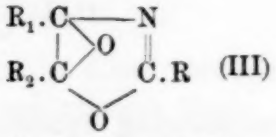
(II)

isomerisiert.

[1]) III. Mitteilung: Ber. **62**, 1609 (1929).

[2]) O. Diels u. P. Sharkoff, Ber. **46**, 1862 (1913).

Ganz anders verläuft nun aber nach Diels und Riley[1]) die Kondensation von Diacetylmonoxim mit aromatischen Aldehyden, wenn sie durch längeres Schütteln mit konz. wäßriger Salzsäure vorgenommen wird. Bei Anwendung von Benzaldehyd und Anisaldehyd bilden sich unter diesen Bedingungen Körper, die der allgemeinen Formel



(III)

R = Aryl, R_1 und $R_2 = CH_3$

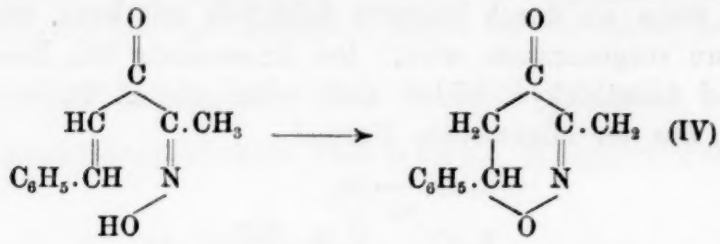
entsprechen und demgemäß Oxidoderivate eines Oxazols vorstellen. In der Tat konnten die genannten Autoren den Oxido-Sauerstoff durch Reduktion entfernen und zu Körpern kommen, die in ihren Eigenschaften Oxazolen vollständig entsprachen.

Wir hatten die Kondensation von Aldehyden mit Diacetylmonoxim schon aufgenommen, bevor uns die Dielsschen Arbeiten bekannt wurden. Zwar kondensierten wir in einer Lösung von Eisessig durch Einleiten von HCl-Gas, doch fanden wir, daß unsere Kondensationsprodukte mit denjenigen identisch waren, die Diels und Riley mit konz. wäßriger Salzsäure erhalten hatten. Da unsere Darstellung bequemer war, auch die Verwendung fester, wasserunlöslicher Aldehyde erlaubte, haben wir unschwer feststellen können, daß die Reaktion für aromatische Aldehyde eine allgemeine ist, denn Piperonal, Benzaldehyd, Anisaldehyd, o-, m-, p-, Nitrobenzaldehyd, Salicyl-, Resorcyl- und Zimtaldehyd liefern alle analoge Verbindungen.

Natürlich interessierte uns am meisten die Frage, ob wirklich, entsprechend der Annahme von Diels und Riley, bei dieser Kondensation die beiden Methylgruppen des Diacetylmonoxims unbeteiligt blieben. Es wäre nämlich möglich gewesen, daß die verschiedenen Resultate der Kondensation in alkalischem und saurem Medium ihre Erklärung gefunden hätten dadurch, daß in alkalischer Lösung die Reaktion an dem der Oximgruppe benachbarten Methyl in saurer Lösung jedoch an dem der CO-Gruppe benachbarten stattfände. Wenn

[1]) O. Diels u. D. Riley, Ber. 48, 897 (1915).

in letztgenanntem Falle gleichzeitig eine Isomerisation durch Ringschluß vor sich ginge, so müßten nach folgendem Schema



(IV)

Körper mit einem Isoxazinring entstehen, die bei der Desoxydierung Isoxazine oder auch, wenn Umlagerungen unterlaufen, Oxazine ergeben könnten. In beiden Fällen wären basische Verbindungen zu erwarten gewesen, was ja auch tatsächlich der Fall ist.

Ein Körper nach IV unterscheidet sich von III durch wesentlich verschiedene Funktion eines O-Atoms. Unsere Versuche mit Hydroxylamin oder Semicarbazid eine Ketogruppe nachzuweisen, schlugen fehl. Andererseits aber zeigten unsere sämtlichen Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Diacetylmonoxim und seinen Verwandten beim Erhitzen mit Kaliumjodid in Eisessig so starke Jodabscheidungen, daß an dem Vorhandensein eines leicht abstoßbaren Sauerstoffatoms nicht zu zweifeln war. Formel IV wurde somit unwahrscheinlich.

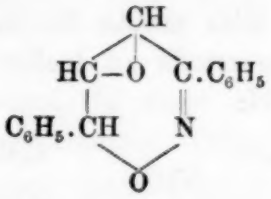
Auch noch aus einem anderen Grunde schied sie aus. In dem Bestreben, den Angriffspunkt des Aldehyds zu ermitteln, ersetzten wir die Methylgruppen des Diacetylmonoxims wechselweise durch Phenyl und fanden, daß von den beiden isomeren Oximen $CH_3.C(:NOH).CO.C_6H_5$[1]) und $CH_3.CO.C(:NOH)C_6H_5$[2]) nur das erstgenannte glatt mit Aldehyden in Reaktion zu bringen war unter Bildung von Oxidokörpern, während das andere nicht reagierte.[3]) Damit war die Bildung eines Fünfringes im Sinne von Diels und Riley zwar wahrscheinlich geworden, aber noch nicht bewiesen; denn auch unter Annahme eines Sechsringes ließe sich ein Oxidokörper, der nach-

[1]) L. Claisen u. O. Manasse, Ber. 22, 529 (1889).

[2]) A. Kolb, Ann. Chem. 291, 280 (1896).

[3]) Ob wir tatsächlich dieses Oxim in freiem Zustand in Händen hatten, ist neuerdings zweifelhaft geworden; das spielt aber für unsere Betrachtungen keine Rolle.

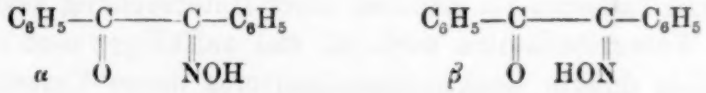
her bei der Reduktion in ein Isoxazin übergeht, folgender Formel entsprechend



formulieren, wobei, wie in allen vorliegenden Fällen, die Lage des Oxidosauerstoffs unbestimmt bleibt.

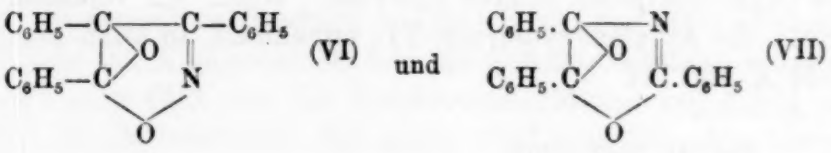
Die Wahl zwischen Fünf- und Sechsring war somit noch nicht zu treffen. Sie fiel zugunsten des Fünfrings dadurch aus, daß wir nach Ersatz beider Methyle im Diacetylmonoxim durch Phenyl, also durch Einwirkung von Aldehyden auf Benzilmonoxim zu ganz analogen Produkten mit Oxidoreaktion kamen. Es ist Tatsache, daß sich Benzilmonoxim mit Benzaldehyd in Eisessig unter Einleiten von HCl-Gas glatt und in guter Ausbeute unter Wasserabspaltung zu einem Fünfringkörper mit Oxidoeigenschaften kondensiert!

Wie aber erfolgt diese Reaktion? Benzilmonoxim existiert in zwei stereoisomeren Formen, von denen nach der neueren Beweisführung[1]) α- und β-Form den folgenden Formeln entsprechen:



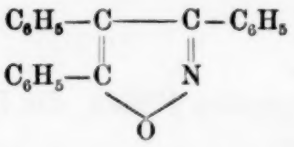
Da nun aber bekannt ist, daß die α-Form sich in Eisessig unter dem Einfluß von HCl-Gas in die β-Form umlagert, haben wir nur mit dieser zu rechnen. Beide Oxime lieferten denn auch identische Produkte.

Für die Oxidoverbindung aus Benzaldehyd und Benzilmonoxim kommen nunmehr noch folgende beiden Formeln in Betracht:

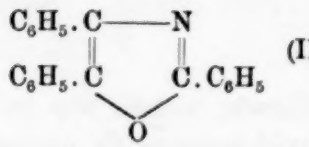


[1]) J. Meisenheimer, Ber. **54**, 3206 (1921).

Diese unterscheiden sich, abgesehen von der Lage des Oxido-O-Atoms, dadurch, daß in VI ein Isoxazol-, in VII jedoch ein Oxazolring vorliegt. Hier mußte die Entscheidung durch Entfernung des Oxidosauerstoffs zu treffen sein, da aus VI das Triphenylisoxazol VIII:



(VIII)



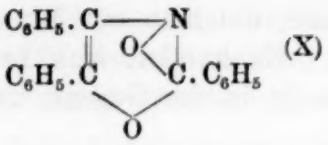
(IX),

das schon von Schmidt[1]) erhalten und von Meisenheimer und Weibezahn[2]) in seiner Konstitution vollständig festgelegt wurde, aus VII jedoch das ebenfalls lange bekannte Triphenyloxazol IX entstehen müßte. Wir erwarteten, da der Oxidokörper aus β-Benzilmonoxim entstand, das Isoxazol (VIII) zu erhalten. Tatsächlich entsteht jedoch das Triphenyloxazol (IX), das sich in allen Punkten als identisch mit einem nach dem Verfahren von Zinin[3]) hergestellten Produkt erwies.

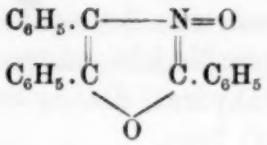
Somit ist die Konstitutionsaufklärung im wesentlichen geglückt. Wir tragen keine Bedenken, die Erfahrungen beim Benzilmonoxim auf Diacetylmonoxim zu übertragen und mit Diels und Riley anzunehmen, daß die Methylgruppen in saurer Lösung nicht mit Aldehyden reagieren. So bemerkenswert diese Tatsache im Rahmen einer Untersuchung reaktionsfähiger Wasserstoffatome auch ist, viel auffälliger muß uns der noch völlig dunkle Reaktionsmechanismus dieser Umsetzungen sein. Schon die Frage, aus welchem Wasserstoff und Sauerstoff das bei der Reaktion austretende Wasser entsteht, gibt Rätsel auf. Läßt man das Wasserstoffatom des Chlorwasserstoffs außer Betracht, so müssen wohl die H-Atome der Oxim- und Aldehydgruppen an der Wasserbildung beteiligt sein. Über das sich abspaltende O-Atom bestehen jedoch keine begründeten Vermutungen. Aus diesem Grunde ist auch die Lage des Oxidosauerstoffs schwer fixierbar. Wenn wir vorläufig mit Diels die Äthylenoxydformel VII annehmen, so seien die Formeln X und XI

---

[1]) Ber. **34**, 3542 (1901).
[2]) Ber. **54**, 3195 (1921).
[3]) Ann. Chem. **34**, 191 (1840).

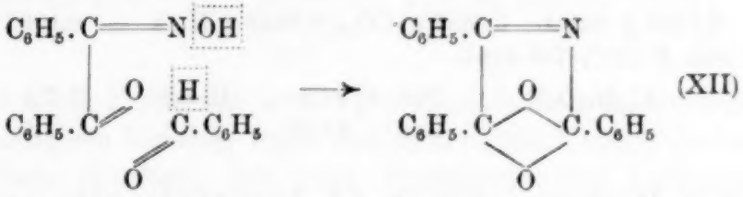

(X)

und


(XI)

keineswegs ausgeschlossen, da auch hier dem O-Atom oxydierende Eigenschaften zukommen dürften.

Schließlich wäre auch daran zu denken, daß die Reaktion nach folgendem, etwas durchsichtigerem Schema zu einem acetalartigen Heterocyclus XII verlaufen könnte,


(XII)

wobei ein Endo-oxidokörper entstünde, dessen Eigenschaften von denen eines Oxazols wohl nicht weit abweichen würden. Eine dieser Stufe vorausgehende Superoxydbindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen wäre schließlich auch noch diskutierbar. Da das Ergebnis der Kondensation mit Aldehyden bei Oximen häufig zur Konstitutionsermittlung herangezogen wird, wird man die Möglichkeit der hier behandelten Reaktionsweise nicht übersehen dürfen.

Versuchsergebnisse

Kondensation aromatischer Aldehyde mit Diacetylmonoxim in Eisessig–Chlorwasserstoff

2-Phenyl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

(Formel III, R = C_6H_5, R_1 und R_2 = CH_3)

Die Kondensation von Benzaldehyd mit Diacetylmonoxim führt in Eisessig–Chlorwasserstoff in fast quantitativer Ausbeute zu demselben Produkt, welches Diels und Riley[1]) durch Schütteln der Komponenten mit rauchender Salzsäure erhalten haben. Man fällt aus der Kondensationslösung mit Äther zunächst ein Hydrochlorid, das gegen 188° schmilzt. Aus diesem

---

[1]) O. Diels u. D. Riley, Ber. 48, 903 (1915).

erhält man mit Ammoniak die Base, die man aus Wasser zu prächtigen Nadeln umlösen kann. Es handelt sich hier um ein Tetrahydrat, dessen Schmelzpunkt in der Gegend von 60° (unscharf) liegt.

0,2544 g Subst. verloren beim Trocknen 0,07 g.

$C_{11}H_{11}O_2N$, $4H_2O$ Ber. H_2O 27,6 Gef. H_2O 27,5.

Die getrocknete Substanz zeigt den Schmp. 103/4°. Sie ist lichtempfindlich und zersetzt sich beim Aufbewahren. Scheidet aus Jodkaliumlösung Jod ab.

0,1504 g Subst.: 0,3858 g CO_2, 0,0824 g H_2O. — 0,1522 g Subst.: 10,2 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$	Ber. C 69,8	H 5,8	N 7,4
	Gef. „ 69,96	„ 6,1	„ 7,6.

2-(4-Methoxy-phenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

(Formel III, R = $CH_3O.C_6H_4$, R_1 und R_2 = CH_3)

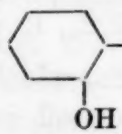
Die Kondensation erfolgte ebenso, wie beim Benzaldehyd beschrieben. Schon nach einstündigem Einleiten von HCl begann die Abscheidung des salzsauren Salzes. Die Base ist zunächst ein Dihydrat, das gegen 80° schmilzt.

0,794 g Subst. verloren beim Trocknen 0,1108 g. — 0,161 g Subst.: 9,2 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N$, $2H_2O$	Ber. H_2O 14,1	Gef. H_2O 13,8
$C_{12}H_{13}O_3N$	Ber. N 6,4	Gef. N 6,6.

Die Substanz ist sehr lichtempfindlich und zersetzt sich beim Aufbewahren. Die Base schmilzt bei 141°. Scheidet beim Erhitzen mit Jodkalium in Eisessig Jod ab.

2-(Oxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol[1])

(Formel III, R =  , R_1 und R_2 = CH_3)

Schon nach halbstündigem Einleiten von HCl in die Eisessiglösung von Salicylaldehyd und Diacetylmonoxim scheidet sich das Hydrochlorid ab, das jedoch an der Luft HCl voll-

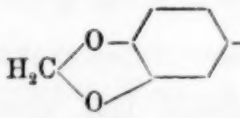
[1]) Die drei beschriebenen Oxidokörper aus Benz-, Anis- und Salicylaldehyd sind der Dissertation von H. Wübken, Bonn 1928, entnommen.

ständig verliert. Die aus Ligroin ungelöste Base schmilzt bei 105—106°. Zersetzt sich bei Belichtung allmählich und scheidet beim Erhitzen mit Jodkalium in Eisessig Jod ab.

0,1982 g Subst.: 12,1 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$ Ber. N 6,8 Gef. N 7,1.

2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

(Formel III, R =  , R_1 und $R_2 = CH_3$)

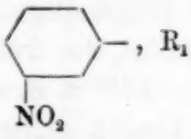
Aus 1,5 g Piperonal und 1 g Diacetylmonoxim wurden in HCl-gesättigtem Eisessig nach zwölfstündigem Stehen ein salzsaures Salz erhalten, das nach Behandeln mit verdünntem Ammoniak und Umlösen aus Benzol als farblose Nadeln vom Schmp. 175—176° gewonnen wurde. Ausbeute 1,8 g. Die Base ist beim Aufbewahren längere Zeit haltbar.

0,249 g Subst.: 0,5654 g CO_2, 0,1062 g H_2O. — 0,1834 g Subst.: 9,9 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{12}H_{11}O_4N$	Ber. C 61,78	H 4,75	N 6,0
	Gef. „ 61,9	„ 4,8	„ 6,25.

Scheidet beim Erhitzen in Jodkalium–Eisessig Jod ab.

2-(3-Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

(Formel III, R =  , R_1 und $R_2 = CH_3$)

Aus 3 g m-Nitrobenzaldehyd und 2 g Diacetylmonoxim wurden 3,5 g aus Benzol mehrfach umgelöste gelbe Krystalle vom Schmp. 159—160° u. Z. erhalten. Die mit HCl gesättigte Eisessiglösung mußte mit Äther gefällt werden. Ein salzsaures Salz wurde nicht beobachtet. Das Oxidooxazol ist ziemlich haltbar. Die Jodabscheidung ist positiv.

0,1318 g Subst.: 0,2716 g CO_2, 0,0519 g H_2O. — 0,1108 g Subst.: 11,4 ccm N (23°, 766 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_2$	Ber. C 56,4	H 4,3	N 11,97
	Gef. „ 56,2	„ 4,4	„ 11,96.

2-(4-Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

1,5 g p-Nitrobenzaldehyd wurden mit 2 g Diacetylmonoxim in der voranstehend beschriebenen Weise kondensiert. Aus der bräunlichen Lösung ließen sich durch Wasser gelbe Krystalle abscheiden, die, aus Chloroform–Petroläther umgelöst, den Schmp. 199—200° zeigten. Ein salzsaures Salz wurde nicht bemerkt. Ausbeute 2,4 g, gut haltbar. Oxidoprobe positiv.

0,1604 g Subst.: 0,3304 g CO_2, 0,0628 g H_2O. — 0,1482 g Subst.: 15,7 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_2$ Ber. wie oben Gef. C 56,2 H 4,4 N 12,1.

Ebenso wie Benzaldehyd läßt sich auch m-Nitrobenzaldehyd mit Diacetylmonoxim in alkalischer Lösung kondensieren. Behandelt man dieses Kondensationsprodukt in Eisessiglösung mit Chlorwasserstoff, so erhält man einen Körper, welcher von dem Produkt der direkten Kondensation der Komponenten mit Säure verschieden ist. Diese Stoffe wurden nicht weiter untersucht.

2-Styryl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

(Formel III, R = $C_6H_5.CH{=}CH-$, R_1 und $R_2 = CH_3$)

Aus der Kondensationslösung von 1,3 g Zimtaldehyd und 1 g Diacetylmonoxim wurde mit Wasser ein braunes Öl abgeschieden, das schließlich aus Chloroform–Petroläther in gelblichen Krystallen erhalten wurde, die gegen 185° schmolzen. Es handelt sich um eine HCl-haltige Verbindung, die, aus verdünntem Ammoniak umgelöst, die freie Base in fast farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 131° u. Z. ergab. Ausbeute an freier Base 1,6 g. Wird beim Liegen gelber. Setzt Jod in Freiheit.

0,1381 g Subst.: 0,3662 g CO_2, 0,075 g H_2O. — 0,1292 g Subst. 7,2 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$ Ber. C 72,5 H 6,1 N 6,5
Gef. „ 72,4 „ 6,1 „ 6,5.

2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

Aus 1,4 g Resorcylaldehyd und 1 g Diacetylmonoxim erhält man in der üblichen Weise 1,3 g aus Alkohol mehrmals gereinigte farblose Nadeln, die bei 225—226° schmelzen und Jod abscheiden.

0,1314 g Subst.: 0,2876 g CO_2, 0,059 g H_2O. — 0,1072 g Subst.: 6,0 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}O_4N$	Ber. C 79,7	H 4,97	N 6,3
	Gef. „ 59,69	„ 5,0	„ 6,5.

Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Benzoylacetyl-2-monoxim in saurer Lösung

2,5-Diphenyl-4-methyl-oxido-oxazol

(Formel III, R und $R_2 = C_6H_5$, $R_1 = CH_3$)

1,6 g Benzoylacetyl-2-monoxim[1]) und 1 g Benzaldehyd wurden in der angegebenen Weise in Eisessig und Chlorwasserstoff kondensiert. Nach 15 Stunden wurde mit Äther ein farbloses, bei 180—185° schmelzendes Hydrochlorid gefällt, aus welchem mit verdünntem Ammoniak aus Methylalkohol umlösbare, farblose Blättchen vom Schmp. 153° erhalten wurden, die sich in Chloroform und Alkohol leicht, in Benzol und Wasser schwer lösen.

Der Körper hält leicht 1 Mol. Wasser zurück, das er bei $1^1/_2$ stündigem Trocknen bei 105° abgibt (ber. für 1 Mol. H_2O 6,1, gef. 5,8%). Ausbeute 1,9 g. Jodprobe positiv. Im Dunkeln haltbarer als die entsprechende Verbindung aus Diacetylmonoxim.

0,1016 g Subst.: 0,2838 g CO_2, 0,0482 g H_2O. — 0,1039 g Subst.: 4,9 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$	Ber. C 76,46	H 5,2	N 5,6
	Gef. „ 76,2	„ 5,3	„ 5,44.

2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

(Formel III, R = CH_3O- —, $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$)

Aus einer Lösung von 1,3 g Anisaldehyd und 1,6 g Benzoylacetyl-2-monoxim in Eisessig schied sich schon nach einstündigem Einleiten von Chlorwasserstoff das Hydrochlorid ab, das nach Behandeln mit verdünntem Ammoniak, aus verdünntem Alkohol umgelöst, farblose Nadeln der Base ergab, die 3 Mol. Wasser enthielten, da die Gewichtsabnahme beim Trocknen (bei 105°) 16,1% betrug, während sich 16,12% be-

[1]) L. Claisen u. O. Manasse, Ber. 22, 529 (1889).

rechnen. Die Ausbeute der bei 156—157° u. Z. schmelzenden trockenen Base betrug 1,5 g. Der Körper ist im Dunkeln ziemlich gut haltbar. Die Oxidoprobe ist positiv.

0,1438 g Subst.: 0,3820 g CO_2, 0,0673 g H_2O. — 0,152 g Subst.: 6,9 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N$	Ber. C 72,6	H 5,3	N 5,0
	Gef. „ 72,45	„ 5,24	„ 5,2.

Mit Hydroxylamin ergab sich kein Oxim; ein Semicarbazon konnte auch nach vierwöchiger Einwirkung nicht erhalten werden.

2-(2-Oxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

Aus 1,2 g Salicylaldehyd und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim ergaben sich nach üblicher Behandlung 1,4 g aus Methylalkohol umgelöster gelblicher Krystalle vom Schmp. 130—131°, die ziemlich beständig sind und positive Oxidoprobe geben.

0,1318 g Subst.: 0,3478 g CO_2, 0,0602 g H_2O. — 0,1518 g Subst.: 7,1 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$	Ber. C 71,9	H 4,9	N 5,2
	Gef. „ 71,97	„ 5,1	„ 5,4.

2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

Aus 1,5 g Piperonal und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim wurden 1,8 g Oxidobase erhalten, die aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 168—170° ergab. Die Verbindung zeigt positive Oxidoprobe und hält sich im Dunkeln einige Zeit.

0,105 g Subst.: 0,2666 g CO_2, 0,0414 g H_2O. — 0,1218 g Subst.: 5,2 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$	Ber. C 69,1	H 4,4	N 4,7
	Gef. „ 69,25	„ 4,4	„ 4,9.

2-(3-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

Dieser Körper wurde, ohne daß ein salzsaures Salz beobachtet werden konnte, aus 1,4 g m-Nitrobenzaldehyd und Benzoylacetylmonoxim in einer Ausbeute von 2,2 g erhalten. Die aus Benzol–Petroläther erhaltenen, einige Zeit haltbaren gelben Krystalle schmelzen bei 176—177° u. Z. Scheidet in Eisessig aus Jodkalium Jod ab.

0,1202 g Subst.: 0,285 g CO_2, 0,042 g H_2O. — 0,1205 g Subst.: 9,9 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2$	Ber. C 64,8	H 4,05	N 9,5
	Gef. „ 64,67	„ 4,0	„ 9,6.

2-(2-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

In der üblichen Weise aus o-Nitrobenzaldehyd und Benzoylacetylmonoxim erhalten, bildet der Körper aus Benzol gelbe Krystalle vom Schmp. 157—158°. Ausbeute etwa 60%. Oxidoprobe positiv.

0,151 g Subst.: 0,3576 g CO_2, 0,0578 g H_2O. — 0,1572 g Subst.: 13,0 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ Ber. wie oben Gef. C 64,6 H 4,28 N 9,58

2-(4-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

Die Kondensation verlief leicht bei einer Ausbeute von etwa 60%. Aus Chloroform umgelöst, zeigten die gelben, haltbaren Krystalle den Schmp. 188—189°. Oxidoprobe positiv.

0,1436 g Subst.: 0,341 g CO_2, 0,0526 g H_2O. — 0,1758 g Subst.: 14,8 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ Ber. wie oben Gef. C 64,77 H 4,1 N 9,67

Kondensation von Benzilmonoxim mit aromatischen Aldehyden in Eisessig–Salzsäure, Benzaldehyd und Benzilmonoxim

2,4,5-Triphenyl-oxido-oxazol

(Formel III, R, R_1, $R_2 = C_6H_5$)

2,25 g α-Benzilmonoxim (Schmp. 134°) und 1 g Benzaldehyd werden in 15 ccm Eisessig mit HCl gesättigt. Es empfiehlt sich, das Ausfällen mit Äther nicht vor Ablauf von 24 Stdn. vorzunehmen. Man erhält in 70prozent. Ausbeute ein sehr labiles Hydrochlorid, das die Salzsäure schon beim Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol verliert. Die Base, die Lösungsmittel, z. B. Wasser, wenn aus verdünntem Alkohol umgelöst, festhält, gibt dieses bei 105° ab, wobei der Gewichtsverlust etwa 15% beträgt, während sich für 3 Mole Wasser 14,7% berechnen. Schmp. 170—171°. Ist besser haltbar als die Anisaldehydverbindung. Oxidoreaktion positiv.

0,1283 g Subst.: 0,377 g CO_2, 0,0578 g H_2O. — 0,1224 g Subst.: 4,9 ccm N (21°, 768 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N$	Ber. C 80,48	H 4,8	N 4,5
	Gef. „ 80,48	„ 5,0	„ 4,7

Mit β-Benzilmonoxim (Schmp. 113°), welches aus dem α-Isomeren durch Umlagerung in Eisessig–Chlorwasserstoff erhalten worden war, kondensiert sich Benzaldehyd mit nahezu quantitativer Ausbeute zu denselben farblosen Nadeln vom Schmp. 171—172°, die auch aus dem α-Benzilmonoxim erhalten worden sind (Mischprobe).

Anisaldehyd und α-Benzilmonoxim

2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-oxido-oxazol

Art und Verlauf der Kondensation, wie bei der Benzaldehydverbindung. Auch hier ist die salzbildende Kraft des Oxidokörpers gering, der sich im Licht unter Gelbfärbung recht bald zersetzt. Die aus Alkohol farblos erhaltenen Nadeln schmelzen bei 194—195°. Die Ausbeute betrug etwa 60%.

0,1138 g Subst.: 0,3202 g CO_2, 0,534 g H_2O. — 0,1332 g Subst.: 5,2 ccm N (23°, 739 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$	Ber. C 76,9	H 5,0	N 4,1
	Gef. „ 76,74	„ 5,25	„ 4,3

Die Verbindung scheidet beim Erhitzen in Eisesig–Jodkalium Jod ab. Dieses Produkt zeigt die Lichtempfindlichkeit, die mehr oder weniger allen Oxidokörpern eigen ist, in etwas größerem Maße als die voranstehend beschriebene Benzaldehydverbindung.

m-Nitrobenzaldehyd und α-Benzilmonoxim

2-(3-Nitrophenyl)-4,5-diphenyl-oxido-oxazol

Die Kondensation verlief in der üblichen Weise und ergab in einer Ausbeute von etwa 60% gelbe Krystalle (aus Benzol) vom Schmp. 178—179°. Gibt positive Oxidoreaktion.

0,1228 g Subst.: 0,3178 g CO_2, 0,0462 g H_2O. — 0,1136 g Subst.: 7,7 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{21}H_{14}O_4N_2$	Ber. C 70,4	H 3,9	N 7,8
	Gef. „ 70,58	„ 4,2	„ 7,85

Mit Benzylalkohol ließ sich Benzilmonoxim nicht kondensieren.

Reduktion der Oxidokörper zu Oxazolen

Die Oxidokörper aus Benzaldehyd und Anisaldehyd mit Diacetylmonoxim wurden bereits von Diels und Riley[1]) in 2-Phenyl-4,5-dimethyl-oxazol und 2-(4-Methoxy)-4,5-dimethyl-oxazol reduziert.

2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxazol

2 g des 2-(4-Methoxy-phenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazols wurden mit überschüssigem Zinkstaub in 10—15 ccm Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Filtrat ließ mit Wasser ein bald erstarrendes Öl fallen, das aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 77—78° lieferte. Ausbeute 1,4 g. Oxidoprobe negativ.

0,124 g Subst.: 5,75 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,28 Gef. 5,33

2,4,5-Triphenyl-oxazol (Formel IX)

3 g des Oxidokörpers aus Benzaldehyd und Benzilmonoxim wurden in 15 ccm Eisessig mit 15 g Zinkstaub 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung ergab in über 80 prozent. Ausbeute farblose Krystalle vom Schmp. 114—115°, die ohne Oxidoreaktion sind und sich gut aufbewahren lassen. Sie sind in jeder Beziehung identisch mit dem nach Zinin hergestellten 2,4,5-Triphenyloxazol, die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktsdepression.

0,1566 g Subst.: 0,4864 g CO_2, 0,074 g H_2O. — 0,111 g Subst.: 4,8 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{21}H_{15}ON$	Ber. C 84,8	H 5,0	N 4,7
	Gef. „ 84,7	„ 5,28	„ 5,0

Versuche zum Nachweis eines Oxidosauerstoffs in den Kondensationsprodukten[2])

Eine Messerspitze der zu untersuchenden Substanzen wurde jeweilig in etwa 1 ccm Eisesig aufgenommen und ein Krystall Jodkalium hinzugefügt. Diese Lösung wurde neben einer Vergleichslösung, die nur aus Eisessig und Jodkalium bestand, bis

[1]) A. a. O.

[2]) Sven Bodforss, Ber. 49, 2801 (1916).

zum Sieden erhitzt. Dabei beobachtete man einen deutlichen Unterschied in der auftretenden Farbe. Während die Vergleichslösung sich durch ausgeschiedenes Jod nur schwach gelb färbte, zeigten die Versuchslösungen der Oxidokörper eine mehr oder weniger tiefe, braune Färbung.

Der Versuch fiel positiv aus bei allen vorstehenden Kondensationsprodukten, die in saurer Lösung gewonnen wurden.

Negativ verlief die Probe bei den reduzierten Kondensationsprodukten, beim Diacetylmonoxim, Benzoylacetylmonoxim und Benzilmonoxim.

Da somit weder die Ausgangsmaterialien unter denselben Bedingungen, noch auch die reduzierten Kondensationsprodukte Jodabscheidung zeigen, kann dieselbe nur durch ein O-Atom verursacht sein, das in besonders leichter Weise abgegeben wird, das ist bekanntlich bei sogenannten Oxidokörpern der Fall.

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel)

Über ein Isoprensulfon

Von **Ernst Eigenberger**

(Eingegangen am 23. Juni 1930)

Die Anlagerung der schwefligen Säure an Doppelbindungen kann in verschiedenem Sinne verlaufen. Die Doppelbindung der Carbonylgruppe lagert saure Salze der schwefligen Säure zu den unbeständigen Aldehyd- oder Keton-Bisulfiten an. Bei α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen kann die Reaktion, auch unter Addition wäßriger schwefliger Säure, zu gesättigten β-Sulfonsäuren führen. In diesen Fällen addiert sich das Schwefeldioxyd als Hydrat und gibt saure Produkte. In ganz anderem Sinne können ungesättigte Kohlenwasserstoffe reagieren; von diesen kann SO_2 unter Bildung neutraler, häufig höher molekularer Additionsprodukte aufgenommen werden. So liefert Isopren unter geeigneten Bedingungen ein krystallisiertes SO_2-Anlagerungsprodukt. Für die vorliegende Untersuchung der Addition von SO_2 an konjugierte Diolefine wurde deshalb Isopren gewählt, weil bei diesem einerseits der Einfluß der Methylseitengruppe, andererseits die nahen Beziehungen zum Kautschuk ein besonderes Interesse rechtfertigen.

Die Untersuchungen nahmen ihren Ausgang vom D.R.P. 236386 der BASF.[1]), welches die Addition von schwefliger Säure an Kohlenwasserstoffe mit zwei konjugierten Doppelbindungen der allgemeinen Formel $CR_2{=}CR{-}CR{=}CR_2$ behandelt. Die erhältlichen Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Erhitzen in SO_2 und den Ausgangskohlenwasserstoff zerfallen.[2]) In einem der drei in der

[1]) Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **10**, 1039.

[2]) Vgl. Harries, Ann. Chem. **383**, 166 (1911); Ostromysslenski, Chem. Zentralbl. **1916**, II, 307.

Patentschrift angeführten Beispiele wird die Bildung einer krystallisierten, wasserlöslichen Additionsverbindung von SO_2 an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien beschrieben. Als ich das Verfahren zur Isoprenreinigung anwandte, zeigte sich, daß neben dem in der Literatur erwähnten amorphen SO_2-Additionsprodukt eine geringe Menge eines schön krystallisierten Körpers entstand, der augenscheinlich das niedere Homologe des in der Patentschrift erwähnten krystallisierten Schwefeldioxyddimethyldivinyls vorstellte. Es gelang schließlich, ein Verfahren auszuarbeiten, welches das krystallisierte Produkt allein und in guter Ausbeute und Reinheit liefert. Die Substanz enthält $1\,SO_2$ auf 1 Isopren und ist monomolekular.

Über die Konstitution der Schwefeldioxydadditionsverbindungen an Isopren oder ähnliche ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält die Literatur keine Angaben. Eine amorphe SO_2-Additionsverbindung an Δ^{13}-Dihydrobenzol, die in ihrem Verhalten analogen Derivaten der Butadiene entspricht, ist von F. Hofmann gefunden worden.[1]) Eine alte Arbeit von W. Solonina behandelt die Einwirkung von SO_2 auf ungesättigte Äther, so entsteht aus Allylmethyläther das Produkt $C_4H_8O.SO_2$.[2]) Da die beschriebenen Eigenschaften der Körper überraschende Ähnlichkeit mit jenen der amorphen SO_2-Produkte aus Divinylkohlenwasserstoffen aufzuweisen scheinen, wird die Untersuchung der letzteren die Zusammenhänge aufzugreifen haben. In der Literatur wird auch gelegentlich erwähnt, daß Olefine unter dem Einfluß von Licht und Hitze mit SO_2 unter Bildung fester, amorpher Substanzen reagieren sollen, hierbei bildet Butylen eine Substanz der Zusammensetzung $(C_4H_8SO_2)_n$.[3])

Das eingangs erwähnte Patent der BASF. spricht nur von konjugierten Verbindungen, die alle die Fähigkeit der Addition von SO_2 besäßen. Daß nicht nur konjugierte Systeme diese Reaktion zeigen, geht aus der Literatur hervor. Aber auch die Literatur über die Addition von Brom an Isopren und andere Butadiene zeigt, daß erst Staudinger die Konstitution des Isoprendibromids im Gegensatz zu früheren Untersuchungen

---

[1]) F. Hofmann, Chem. Zentralbl. **1926**, I, 2342.
[2]) W. Solonina, Chem. Zentralbl. **1899**, I, 249.
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 856 Fußnote (1918).

als 1,4-Dibromid entschieden hat[1]), wogegen z. B. das symm. Diphenylbutadien nach Untersuchungen von Strauss ein 1,2-Dibromid liefert.[2]) Es kann somit auf Grund der bekannten Tatsachen in vorhinein kein Schluß auf die Konstitution der SO_2-Verbindung des Isoprens gezogen werden.

Konstitution der Schwefeldioxyd–Isoprenverbindung

Auf dem Gebiete der Konstitution der schwefligen Säure besteht noch Unsicherheit. Wäßrige schweflige Säure scheint entsprechend zwei tautomeren Formen zu reagieren, auch das Verhalten der Salze deutet auf eine verschiedene Konstitution.[3]) Die in Schwefel–Sauerstoffverbindungen vorherrschende Gruppierung ist nach Raschig der Schwefel–Sauerstoff-Dreiring. So könnten sich Sulfone vom vierwertigen Schwefel ableiten. Dieser Auffassung widersprechen refraktometrische Messungen, nach welchen diese Körper sich vom sechswertigen Schwefel abzuleiten scheinen.[4]) Für Sulfinsäuren ist sowohl die Formulierung im Sinne des sechswertigen Schwefels, als auch in dem der tautomeren vierwertigen Form fallsweise berechtigt[5]); eine bestimmte Formulierung kann demnach nicht zugewiesen werden. Schwierigkeiten bestehen auch auf dem Gebiete der Carbonylbisulfitverbindungen, bei welchen nach G. Schroeter eine einheitliche Formulierung aussichtslos bleibt und Polymoleküle anzunehmen wären.[6])

Hiernach ist ein näheres Eindringen in die Strukturverhältnisse des Schwefeldioxyds innerhalb der SO_2-Verbindung des Isoprens nicht zu erwarten. Dagegen ließ sich nicht nur der Ort der Addition an das Isopren feststellen, vielmehr entspricht das Verhalten der Verbindung und seiner Derivate dem eines Sulfons. Die Schwefeldioxydanlagerung des Isoprens unter Bildung eines Sulfons könnte einerseits im Sinne

---

[1]) Staudinger, Helv. Chim. Acta **5**, 756 (1922); vgl. Ipatiew, Chem. Zentralbl. **1902**, I, 42; Bergmann, Chem. Zentralbl. **1923**, III, 824.

[2]) Strauss, Ber. **42**, 2866 (1909).

[3]) Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, Chem. Zentralbl. 1924, II, 1069, 1093 usw.

[4]) W. Strecker u. R. Spitaler, Ber. **59**, 1754 (1926).

[5]) Vgl. Hilditch u. Smiles, Ber. **41**, 4113 (1908).

[6]) G. Schroeter, Ber. **61**, 1616 (1928).

der konjugierten Reaktion stattfinden und einen schwefelhaltigen Fünfring nach Formel I liefern, andererseits — unter der Voraussetzung, daß keine Verschiebung der Doppelbindung stattfände —, gemäß den Formeln II und III verlaufen.[1])

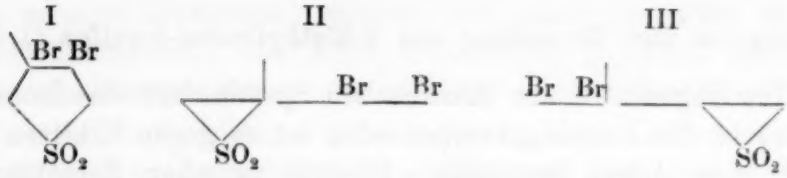
I II III

Der ungesättigte Charakter des Isoprensulfons äußert sich im rapiden Reaktionsverlauf mit Permanganatlösung, im Gegensatze zur Reaktionsträgheit gegenüber Brom. Es war naheliegend, an eine Behinderung des Additionsvermögens der Doppelbindung durch die angelagerte SO_2-Gruppe zu denken, wie ähnliche Fälle bei negativen Substituenten in Nachbarschaft der Doppelbindung allgemein bekannt sind.[2]) Das Vorhandensein einer additionsfähigen Doppelbindung wurde durch die schließlich realisierte Bromanlagerung unter Bildung eines Dibromids der Zusammensetzung $C_5H_8O_2Br_2S$ bewiesen. Eine Handhabe zur Wahl der richtigen Formel für das Sulfon liefert eines der Einwirkungsprodukte von methylalkoholischem Alkali auf das genannte Sulfondibromid. Hierbei entsteht unter geeigneten Bedingungen als Hauptprodukt ein bromfreier, einfach ungesättigter Monomethyläther der Formel $C_5H_7O_2S \cdot OCH_3$, der sich durch äußerst leichte Verseifbarkeit und Umlagerung der hierbei entstandenen OH-Verbindung in eine Carbonylform, als Enoläther zu erkennen gibt. Von den für das Isoprensulfon weiter oben in Betracht gezogenen Strukturformeln leiten sich die folgenden Dibromide ab:

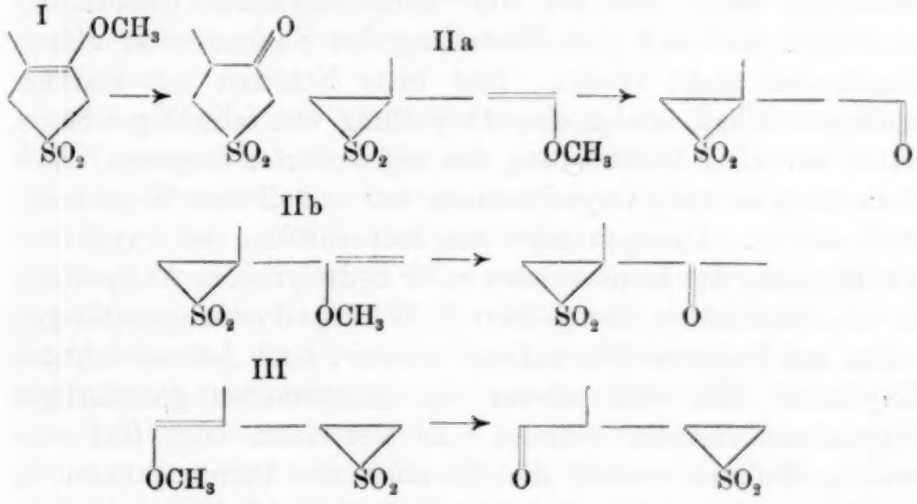
---

[1]) Unter der Annahme einer Wanderung endständiger Wasserstoffatome, wie sie z. B. von Ostromysslenski bei der Bildung des β-Myrcens aus Isopren (vgl. Chem. Zentralbl. **1916**, I, 973, 1136) vorausgesetzt werden muß, bestehen noch fünf weitere Möglichkeiten, darunter zwei Fälle der Bildung gesättigter Verbindungen. Diese Strukturfälle lassen sich bei allen Beweisführungen widerlegen.

[2]) Es ergibt sich eine Ähnlichkeit mit dem 1,4-Dibrom-Δ^2 Dihydrobenzol, welches kein weiteres Brom mehr aufzunehmen vermag [Crossley Proceedings Chem. Soc. **20**, 160; Journ. Chem. Soc. **85**, 1403 (1904)]. Die Analogie würde die Beeinflussung der Doppelbindung vielleicht mit auf die ringförmige Bindung zurückführen lassen.



Für den Enoläther und die aus demselben durch Verseifung entstehende Carbonylverbindung ergeben sich daraus bei gleicher Bezifferung folgende mögliche Fälle[1]):



Die Auswahl läßt sich durch die Tatsache treffen, daß durch die Verseifung der Sulfonbindung des fraglichen Carbonylkörpers eine zur Carbonylgruppe α-ständige Hydroxylgruppe eingeführt wird, aus welcher Verbindung durch Behandlung mit Phenylhydrazin ein Osazon erhältlich ist. Diese Möglichkeit besteht nur im Strukturfalle I, so daß alle übrigen Formulierungen ausscheiden. Unter anderen Beobachtungen, die hiermit im Einklange stehen, wäre die Liebensche Jodoformreaktion hervorzuheben, die eine Reihe von Hydroxylderivaten geben, die sich vom Isoprensulfon in einfacher Weise ableiten. Eine Bestätigung der Konstitution des Isoprensulfons wurde unabhängig durch die Konstitutionsaufklärnng eines doppelt ungesättigten Sulfons erhalten, welche weiter unten beim oxydativen Abbau dieses Sulfons mitgeteilt wird.

[1]) Der Einfachheit halber werden hier nur die Enoläther nach dem Schema einer direkten Methoxylierung aus dem Isoprensulfondibromid abgeleitet. Näheres im Abschnitt „Methyläther".

Oxydation und Verseifung des 2-Methylbuten-2-sulfon ⟨1,4⟩

Im Gegensatze zur thermischen Spaltbarkeit des Isoprensulfons in die Ausgangskomponenten ist es gegen Erhitzen mit verdünntem Alkali beständig. Obwohl zwischen Zersetzungstemperatur und Temperatur der siedenden Lösung nur eine Differenz von 20° besteht, findet beim Kochen mit n/2-Kalilauge weder SO_2-Abspaltung, noch Säurebildung statt. Dies Verhalten zeigt, daß bei 100° keine merkliche Dissoziation stattfindet und daß eine Verseifung des Sulfons unter diesen Umständen nicht erfolgt. Erst beim Erhitzen mit starkem wäßrigem Alkali erfolgt eine Abspaltung von schwefliger Säure unter teilweiser Veränderung des regenerierten Isoprens. Eine Verseifung zu einer Oxysulfinsäure war auf diesem Wege nicht festzustellen. Dagegen wird das Isoprensulfon bei oxydativer Veränderung des Isoprenrestes unter hydrolytischer Aufspaltung in eine Sulfinsäure übergeführt.[1]) Wäßrige Permanganatlösung wirkt auf Isoprensulfon äußerst intensiv, auch bei vorsichtiger Oxydation läßt sich schwer ein einigermaßen gleichartiger Oxydationsfortschritt erzielen. In neutralem oder fast neutralem Medium verläuft die Titration mit Permanganaten in der Weise, daß nahezu 2 Atome O für 1 Mol Sulfon verbraucht werden, bevor eine Verlangsamung der Oxydation zu beobachten ist. Dabei erfolgt die Bildung eines Mols einer einbasischen Säure aus einem Mol Isoprensulfon. Als Nebenreaktion findet eine oxydative Spaltung eines Teiles des Isoprensulfons statt, wobei Schwefelsäure auftritt. Die quantitative Verfolgung der faßbaren Oxydationsvorgänge zeigte, daß die Sauerstofflieferung von fast 2 Atomen als Maximum aufzufassen ist und daß der Sauerstoffbedarf der Hauptreaktion tiefer liegen müsse. Dieser vorläufige Schluß fand seine Bestätigung durch Titrationsresultate in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat.[2]) Die Permanganatlösung reagierte spontan bis

---

[1]) Über die Verseifung von Sulfonen zu Sulfinsäuren vgl. z. B. E. Stuffer, Ber. **23**, 1408, 3226 (1890); W. Autenrieth, Ber. **24**, 1512; R. Otto, Ber. **24**, 1832; E. Baumann, Ber. **24**, 2272 (1891); E. Baumann u. G. Walter, Ber. **26**, 1124 (1893).

[2]) Verwendung von Alkalibicarbonat oder Carbonat hatte keinen Erfolg.

zum grünen Manganat, welches erst nach längerem Stehen unter Abscheidung von MnO_2-Flocken in Reaktion trat. In stark alkalischer Lösung läßt sich bei rascher Titration in der Kälte und aufmerksamer Beobachtung der Farbnüance ein Stillstand der Oxydation konstatieren, der sich durch Farbumschlag von Smaragdgrün nach Trübgraugrün erkennen läßt. Bei der angewandten primitiven Ausführung und der Unbeständigkeit der Endprodukte gegen Oxydation kann nur ein beträchtlicher Permanganatüberschuß erkannt werden. Der Sauerstoffverbrauch pro Mol Isoprensulfon belief sich im Mittel auf 1,3 Atome.

Die Möglichkeit eines Verbrauches von 2 Atomen O in der Hauptreaktion wird überdies durch die Art des isolierten Oxydationsproduktes widerlegt, wie folgende Betrachtung zeigt. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat werden unter Mitwirkung von $1\,H_2O$ durch $1\,O$ zwei OH an jede Doppelbindung angelagert. Bei Abwesenheit von Wasser, in absolut acetonischer Lösung, findet im vorliegenden Falle überhaupt keine Einwirkung von $KMnO_4$ statt. Da nach Eintritt der beiden OH ins Molekül die Sulfonbindung in alkalischer Lösung unter Bildung einer Oxysulfinsäure aufgeht, kann ein zweites O nun zur Oxydation der Sulfinsäure zur Sulfonsäure, oder zur Oxydation einer Carbinolgruppe zu einer Carbonylgruppe verbraucht werden. Im ersten Falle entstünde eine Trioxysulfonsäure $C_5H_{12}O_6S$. Wird 1 Atom O zur Anlagerung zweier Hydroxyle an die Doppelbindung, das zweite zur Oxydation der primären Alkoholgruppe verbraucht, führte die Reaktion zu einer Dioxyaldehydsulfinsäure $C_5H_{10}O_5S$. Wird endlich die sekundäre Alkoholgruppe oxydiert, müßte sich eine Dioxyketosulfinsäure $C_5H_{10}O_5S$ bilden. Nun wurde aber bei dem Versuche der Isolierung der bei der Permanganatoxydation zu erwartenden einbasischen Säure überraschenderweise eine neutrale Verbindung von der Formel $C_{10}H_{20}O_8S_2$ gefunden. Die Bildungsweise dieser Verbindung scheint in dem Sinne festzustehen, daß die primär gebildete einbasische Säure (welche durch Titration erwiesen wurde) in die neutrale Substanz von doppelter Kerngröße übergeht. Unter Berücksichtigung der Verseifbarkeit der Substanz $C_{10}H_{20}O_8S_2$ kommen andere als lacton- bzw. sulfonartige Bindungen kaum in Erwägung. Auch

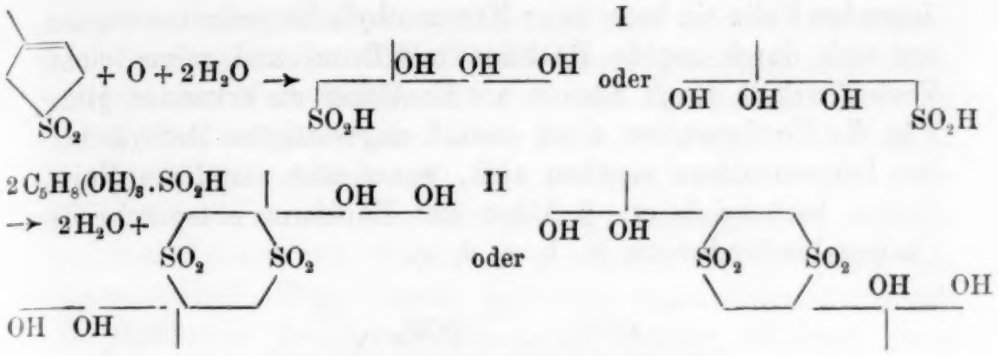
die bei der Darstellung des Körpers aus dem primär entstandenen Salz der Säure stattfindende Metallhydroxydabspaltung beweist das Vorhandensein derartiger Bindungen, durch deren Auftreten der früher saure Charakter eliminiert und die Molekulargröße verdoppelt wurde. Aus allen Beobachtungen muß somit auf eine sekundäre Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 2 Mol. der primär gebildeten Säure geschlossen werden. Die unter Voraussetzung einer Oxydation durch 2 Atome O abgeleiteten drei Formeln für die primär gebildete Säure führen bei Molekülverdopplung und Abzug von $2H_2O$ zu den Formeln $C_{10}H_{20}O_{10}S_2$ und $C_{10}H_{16}O_8S_2$, welche von der gefundenen Formel stark verschieden sind. Es ergibt sich also, daß die Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff in unlösbarem Gegensatze zur Bildung der beobachteten Substanz $C_{10}H_{20}O_8S_2$ stünde.

Die Formel der primär gebildeten Säure läßt sich somit rekonstruieren, man gelangt zu einer 2,3,4-Trioxymethylbutan-1-sulfinsäure von der unten stehenden Formel I. Aus dieser bildet sich außerordentlich leicht durch Ringschluß zweier Moleküle die Verbindung $C_{10}H_{20}O_8S_2$. Die Salze der Verbindung I waren ihrer Leichtlöslichkeit und Unbeständigkeit wegen nicht erhältlich, sie gehen beim Eindampfen speziell in alkoholischer Lösung unter Abspaltung von Metallhydroxyd in die Verbindung $C_{10}H_{20}O_8S_2$ über. Die Mutmaßung einer Hydrolyse wird durch die Silberhydroxydabspaltung in der absolut alkoholischen Lösung des Silbersalzes und Charakterisierung des gebildeten Disulfons widerlegt. Die Verbindung $C_{10}H_{20}O_8S_2$ ist als ein Disulfon oder ein Disulfinsäuredilacton aufzufassen. Unter Berücksichtigung der leichten Übergänge beider Formen ineinander[1]) kann wohl die leichte Verseifbarkeit der Substanz mit der Stufferschen Verseifungsregel für Disulfone[2]) in Beziehung gebracht werden und auf eine Stellung der Sulfongruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen geschlossen werden. Man gelangt zu der Bildung eines Disulfonsechsringes (II) als zu dem wahrscheinlichsten Falle.

---

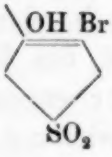
[1]) Über die Umwandlung des Oxyäthylsulfonäthylensulfinsäurelactons in Diäthylendisulfon vgl. E. Baumann u. G. Walter, Ber. 26, 1124 (1893).

[2]) A. a. O.



Bromderivate des Isoprensulfons

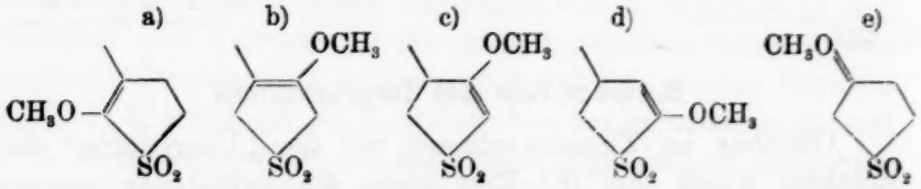
Offenbar im Zusammenhange mit der „Überladung" des Moleküls durch den SO_2-Rest steht die auffallende geringe Haftfestigkeit der beiden Brome und des SO_2 im Isoprensulfondibromid. Die beiden Bromatome zeigen verschiedene Reaktionsfähigkeit; eines derselben wird bereits in heißer wäßriger Lösung als Bromwasserstoff abgespalten und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Die Strukturformel unterscheidet beim Dibromisoprensulfon zwischen tertiär und sekundär gebundenem Brom. Die erwähnte leichte Bildung eines Bromhydrins entscheidet die Wahl zwischen den beiden Bromatomen. Es kommt somit dem Isoprensulfonbromhydrin folgende Formulierung zu:



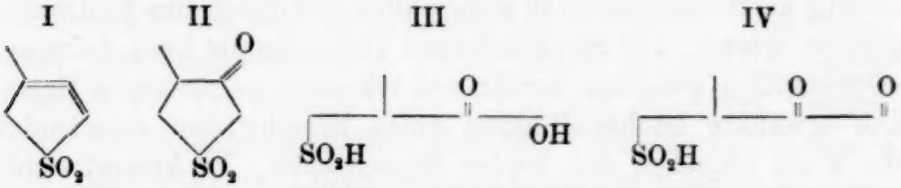
Methyläther des Isoprensulfons

Das Verhalten von organisch gebundenem Halogen gegen Alkoholate hängt bekanntlich nicht nur von der Art des Halogens, sondern von der Natur der mit demselben verbundenen Alkylgruppe ab. Es kann entweder Halogen durch Alkoxylgruppen ersetzt werden, oder es entstehen, insbesondere bei Halogenverbindungen mit sekundärem oder tertiärem Alkylradikal, unter Halogenwasserstoffabspaltung ungesättigte Verbindungen. Somit ist bei der Bildung von Methyläthern mittels methylalkoholischen Alkalis, ausgehend von Isoprensulfondibromid, mit einem Reaktionsverlauf zu rechnen, der zu ungesättigten Monomethyläthern führt. Tatsächlich kann im vor-

liegenden Falle ein bromfreier Monomethyläther erhalten werden, der sich durch rapide Reaktion mit Brom und seine leichte Verseifbarkeit durch Säuren als Enoläther zu erkennen gibt.[1]) Für die Konfiguration eines einfach ungesättigten Methyläthers des Isoprensulfons ergeben sich, wenn man sämtliche Variationen berücksichtigt, 5 Äther der Enolform entsprechender Carbonylverbindungen (a, b, c, d, e).



Um eine Entscheidung zwischen diesen zu treffen, wird man einerseits die Zwischenstufen[2]), andererseits die Umwandlungen berücksichtigen.



Wie später ausgeführt wird, entsteht der Enoläther aus I, wonach ihm die Formeln b oder c zuzuschreiben sind. Zu demselben Ergebnis führt die Verseifung des Methyläthers durch Säure, Spaltung der entstandenen Carbonylverbindung durch Kalilauge und Einwirkung von Phenylhydrazin, wobei das Phenylhydrazinsalz eines Osazons entsteht. Dem zugehörigen Oson kann nur Formel IV zukommen, welche Verbindung sich von der Oxy-oxo-sulfinsäure III und weiter von der Car-

[1]) Über die allgemeine leichte Verseifbarkeit von Enoläthern vgl. Knorr u. Hörlein, Ber. **39**, 1410 (1906); K. H. Meyer u. Lenhard, Ann. Chem. **398**, 66 (1913).

[2]) Die Art des ungesättigten Äthers ist von den Zwischenstufen abhängig, über welche seine Bildung verläuft. Um alle Möglichkeiten umfassen zu können, müssen sämtliche Variationen überprüft werden. Wird berücksichtigt, daß der Enoläther aus dem Sulfon I durch CH_3OH-Anlagerung entsteht, ergeben sich die zwei Möglichkeiten b und c. Die Verbindung c kann somit aus dem Dibromid auf dem Wege über das Sulfon I abgeleitet werden, während sie bei einfachem Reaktionsverlauf mit $NaOCH_3$ nicht entstehen könnte.

bonylverbindung II ableitet. Letztere aber kann aus b oder c hervorgegangen sein. Eine Entscheidung ermöglicht das Bromprodukt des Methyläthers, an dem sich nachweisen läßt, daß der größte Teil des Methyläthers als 3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon ⟨1,4⟩ gebildet wird. Durch Bromierung ist ein wohldefiniertes Dibromid des Methyläthers zugänglich, das beim längeren Kochen mit Wasser, in Analogie zum Dibromid des Isoprensulfons, Brom gegen Hydroxyl austauscht und durch eine intensive Jodoformreaktion die tertiäre Bindung eines Bromatoms im Dibromid des Methyläthers außer Frage setzt. Es ist somit die Gültigkeit der Formel b für den Enoläther des Isoprensulfons erwiesen, im Gegensatze zur isomeren Verbindung c, deren Existenz fraglich bleibt.

Das Verhalten des wohldefinierten 2-Methylbutan-3-onsulfon ⟨1,4⟩ (Formel II) gegen Oxydationsmittel steht im Einklange mit den Forderungen der Theorie. Gegen Oxydation in neutraler oder saurer Lösung ist die Verbindung auffallend beständig. Nach stattgefundener Verseifung des Sulfons durch verdünntes Alkali erfolgt die alkalische Oxydation des Spaltproduktes schon bei mäßiger Wärme unter Aufnahme nur eines Sauerstoffs pro Mol. Die leichte Verseifbarkeit des Sulfons steht im Einklange mit den Forderungen der Stufferschen Regel.[1]) Die durch die Verseifung gebildete Oxysulfinsäure zeichnet sich, wie zu erwarten, durch leichte Oxydation zur Sulfonsäure aus; eine weitere Oxydation ist dagegen in der Wärme schwer durchzuführen.

Die Bildung des Enoläthers steht im Zusammenhange mit dem Auftreten von 2-Methylbutadien-2,3-sulfon ⟨1,4⟩ (Formel I), das beim Erwärmen mit methanolischer Natronlauge das 3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon ⟨1,4⟩ (Formel b) gibt. Wie die Literatur zeigt, erfolgt die Anlagerung von Alkohol an Doppelbindungen am leichtesten durch Einwirkung von Natriumalkoholat, seltener durch Alkohol direkt, und zwar vorzugsweise an Systeme von konjugiertem Bau.[2]) Es ist kaum daran zu

[1]) A. a. O.

[2]) Vgl. Purdie, Ber. **14**, 2238 (1881); Chem. News **52**, 169 (1885); Claisen u. Crismer, Ann. Chem. **218**, 143 (1883); Friedländer u. Lazarus, Ann. Chem. **229**, 234 (1885); Friedländer u. Mähling, Ann. Chem. **229**, 218 (1885); Purdie u. Marshall, Journ. Chem. Soc. **59**,

zweifeln, daß die Reaktion zwischen Dibromisoprensulfon und Natriummethylat mindestens in zwei Stufen verläuft, wobei das 2-Methylbutadien-2,3-sulfon⟨1,4⟩ als Zwischenstufe auftritt. Letzteres kann in verschiedenem Sinne weiter reagieren. Bezüglich des Überschusses an angewandtem Natriummethylat scheint aus den Versuchen hervorzugehen, daß mit steigenden Methylatmengen Bildung gesättigter Körper mit höherer Methoxylzahl stattfindet, dagegen bei geringerem Überschuß das doppelt ungesättigte Sulfon als Nebenprodukt erhalten bleibt.

Die Bromierung des Enolmethyläthers des Isopentanonsulfons verläuft spontan, im Gegensatze zur Reaktionsträgheit der verwandten ungesättigten Isoprensulfone, eine Erscheinung, die durch von K. H. Meyer systematisch nachgewiesene Steigerung der Reaktionsfähigkeit einer Doppelbindung durch anliegende Hydroxyl- oder Äthergruppen[1]) Erklärung findet. Die sekundär einsetzende Bromwasserstoffentwicklung kann, wie der Bromgehalt zeigt, auf der Zersetzung eines Teiles des gebildeten Dibromids beruhen, wobei in Analogie zu den Angaben K. H. Meyers betreffend die Äthoxylcrotonsäureester, ein ungesättigtes Monobromid entstehen könnte. Die Bromwasserstoffabspaltung bei der Darstellung des Dibromisoprensulfonmethyläthers verlief im Reaktionsgemisch viel rascher als im bereits getrennten rohen Dibromäther. Auch die Mengen des erhältlichen 2,3-Dibrom-3-methoxy-2-methylbutansulfon⟨1,4⟩ waren sehr wechselnd. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Isomerieverhältnisse hierbei eine Rolle spielen; so könnte ein vielleicht vorhandenes Isomeres, das 3-Methoxy-2-methylbuten-3-sulfon⟨1,4⟩ sogleich nach der Bromierung wieder HBr abspalten. Die Reaktionen der bromierten Enolverbindungen sind gewiß komplizierter Art, da durch den auftretenden Bromwasserstoff eine teilweise Verseifung des Äthers zum Enol, bzw. zum tautomeren Keton stattfinden dürfte. Da aber die Bromwasserstoffentwicklung während der Bromierung einsetzt, wäre auch an eine Bromierung der auftretenden Enolformen zu denken, um so mehr als der gebildete Bromwasserstoff in den meisten

---

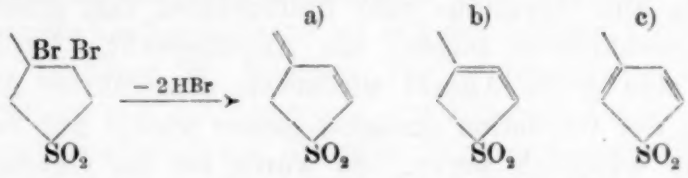
468 (1891); Flürschheim, dies. Journ. [2] 66, 16 (1902); Stoermer u. Stockmann, Ber. 47, 1786 (1914).

[2]) K. H. Meyer u. Lenhardt, a. a. O.

Lösungsmitteln das Gleichgewicht zugunsten der Enolisierung zu beeinflussen scheint.[1]) Nun sind aber die Dibromide der Enole laut Literatur deshalb nicht erhältlich, weil sie sogleich unter Bromwasserstoffabspaltung in die entsprechenden Halogenketone überzugehen scheinen. Somit ließe sich die Bromwasserstoffabspaltung auf eine Reihe von Reaktionen zurückführen, die miteinander und untereinander verlaufen müßten, so daß jede Bemühung um einen Überblick aussichtslos erscheint.

2-Methylbutadien-2,3-sulfon ⟨1,4⟩

Die Existenz eines doppelt ungesättigten Sulfons bestätigt die entwickelte Konstitution des Isoprensulfons. Nur die untenstehende Formel des Isoprensulfondibromids vereinigt die Möglichkeiten einer doppelten Bromwasserstoffabspaltung und einer tertiären Brombindung, welch letztere nach Überführung des Dibromids in das Isoprensulfonbromhydrin durch die Liebensche Jodoformreaktion nachweisbar ist.



Das dem Gange der Mitteilung vorgreifend als 2-Methylbutadien-2,3-sulfon ⟨1,4⟩ bezeichnete Sulfon ist durch seine Neigung zur Bildung amorpher Polymerisate der Formel $(C_5H_6O_2S)_x$ charakterisiert. Sein ungesättigter Charakter offenbart sich nicht im Verhalten gegen Brom. Die Doppelbindungen müssen demnach einer starken Behinderung ihres Additionsvermögens unterliegen. Der stark ungesättigte Charakter äußert sich außer im hohen Polymerisationsvermögen in der Empfindlichkeit gegen Oxydation. Auch das Polymerisat, dessen Molekulargröße nicht bestimmbar ist, ist leicht oxydabel und scheint durch starke Salpetersäure in der Wärme zu einem Dioxyprodukt umgewandelt zu werden. Durch das Studium der Oxydation der fraglichen Verbindung kann unter den oben aufgezählten Möglichkeiten die Auswahl getroffen werden. Die Permanattitration in neutraler und schwach alkalischer Lösung

[1]) Hans Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung, IV. Aufl., S. 648.

zeigte die erste Verlangsamung der rapiden Reaktion bei etwa 2 Atomen O und eine etwa eine Minute währende Beständigkeit nach Lieferung von 4 Atomen O pro Mol $C_5H_6O_2S$. Angenähert das letztere Resultat gab auch die Titration mit Kaliumpermanganat in stark alkalischem Medium bis zur Manganatstufe. Bei einer Oxydation mit 3,5 Atomen O pro Mol wurden 2,2 Mol Alkali verbraucht, was mit der Bildung einer zweibasischen Säure übereinstimmt. Durch Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd läßt sich ein weitgehender oxydativer Abbau azidimetrisch feststellen. Bezüglich des Oxydationsfortschrittes muß auf das früher Gesagte verwiesen werden; es ist zu erwarten, daß verschiedene Reaktionen zumindest in geringem Betrage nebeneinander verlaufen.[1]) Von diesem Gesichtspunkte aus sind bei der präparativen Isolierung eines Oxydationsproduktes im voraus Schwierigkeiten zu erwarten, die um so größer werden, je weiter die Oxydation vorgeschritten ist. Zur Isolierung der Substanzen an sich fehlt, da alle Oxysulfin- oder Sulfonsäuren fast gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, ein Angriffspunkt. In der Tat bewies eine große Anzahl wiederholt ausgeführter Analysen, daß bei der Oxydation zunächst immer wieder nur Substanzgemische erhältlich waren. So wurde bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Lieferung von 4,2 Atomen O pro Mol unter sorgfältiger Eiskühlung ein Gemisch zweier Oxysulfinsäuren erhalten, dessen aus wiederholten Analysen entwickelte Summenformel $C_{3,5}H_7O_{3,5}S$ lautete, und welches Acetonsulfinsäure neben geringen Mengen der unten beschriebenen Sulfinsäure $C_5H_9O_4S$ enthalten haben dürfte.[2])

Bei Oxydation mit der für 2,5 Atome O berechneten Menge an Kaliumpermanganat wurde das Kalisalz einer Säure isoliert,

---

[1]) Die beschriebenen Titrationsergebnisse, die bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden, decken sich nicht völlig mit dem aus den präparativen Ergebnissen abgeleiteten Reaktionsschema, das in den ersten Phasen Eiskühlung voraussetzt.

[2]) Bei den hier vorliegenden, wie bei den meisten Sulfinsäuren findet nur in alkalischer Lösung in der Wärme eine glatte Oxydation zur Sulfonsäure statt. Es besteht somit die Möglichkeit der Bildung von Sulfinsäuren bei Permanganatoxydation in fast neutralem Medium, Eiskühlung und Gegenwart anderer, stark reduzierender Substanzen.

das wegen Verunreinigung mit einem niedermolekularen Abbauprodukt unmittelbar keine verwertbaren Analysenzahlen lieferte, woraus aber Derivate gewonnen wurden, durch deren Analysen die Natur der Säure, wie es scheint, eindeutig feststellbar war. Mit Phenylhydrazin wurden in glatter Reaktion 3 Moleküle aufgenommen und zwar eines als Phenylhydrazinsalz, die beiden anderen offenbar als Osazon, was aus der Austauschbarkeit eines Phenylhydrazins gegen Kali zu schließen ist. Das gut zu reinigende Semicarbazon entsprach der Formel $C_6H_{10}O_5N_3SK$, woraus sich die Zusammensetzung der Grundsubstanz $C_5H_7O_5SK$ ergibt, d. h. es hatte nur eine Carbonylgruppe reagiert.[1]) Läge eine Carboxylgruppe vor, so müßte diese durch die Behandlung mit KOH in der Wärme sowohl bei der Ausgangssubstanz, als auch beim Osazon und Semicarbazon in ein Salz übergeführt worden sein. Durch Untersuchung der Hydrazone wurde nachgewiesen, daß zwei Carbonylgruppen oder eine Carbonylgruppe mit α-ständiger OH-Gruppe vorliegen müssen. Das Vorhandensein einer α-ständigen Hydroxylgruppe an Stelle einer zweiten Carbonylgruppe ist mit den übrigen Forderungen nicht in Einklang zu bringen. Die azidimetrische Titration bei Oxydation mit 3,5 Atomen O pro Mol wies auf die Bildung einer zweibasischen Säure, die unter Bildung weiterer Carboxylgruppen oxydativ spaltbar ist. Es müßte also primär ein Aldehyd vorgelegen haben, der bei der obigen präparativen Oxydation mit bloß 2,5 Atomen O erhalten werden konnte.

Die Möglichkeit der Formulierung des Sulfons $C_5H_8O_2S$ nach der Formel c scheidet aus, da hiernach unter Aufnahme von 2 Atomen O ein Oxydationsprodukt $C_5H_9O_6SK$ entstehen müßte, im Gegensatze zur gefundenen Formel $C_5H_7O_5SK$. Nun läßt sich aber in allen bisher beschriebenen Oxydationsprodukten durch kräftige Jodoformreaktion die Gruppierung $-CH_3-C(OH)=$ nachweisen, es kommen also nur Verbindungen mit freier Methylseitengruppe zur engeren Auswahl. Den vereinigten Bedingungen einer freien Methylgruppe und einer durch Oxydation mittels zwei O unmittelbar erhältlichen Aldehydgruppe entspricht nur die Verbindung b.

[1]) Wie aus den angewandten Mengenverhältnissen und der stattgefundenen Nebenreaktion hervorgeht, wegen unzureichender Mengen von Semicarbazid.

Der Oxydationsverlauf könnte somit unter Zugrundelegung der mitgeteilten Resultate und Erfahrungen folgendermaßen gedeutet werden:

$$\xrightarrow{+2O} \underset{1.}{HSO_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(OH)-CO-CHO}$$

$$\xrightarrow{+O} \underset{2.}{HSO_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(OH)-CO-COOH}$$

$$\xrightarrow{+O} (COOH)_2 + \underset{3.}{HSO_2-CH_2-CO-CH_3}$$

$$\xrightarrow{+O} \underset{4.}{HSO_3-CH_2-CO-CH_3}$$

$$\xrightarrow{+O} \underset{5.}{HSO_3-CH(OH)-CO-CH_3}$$

Die Verbindung 1 entspricht den Analysen der Substanz $C_5H_7O_5SK$. Für die Existenz der zweibasischen Säure spricht die Titration, und die Verbindung 3 scheint als Hauptbestandteil in der oben erwähnten Substanz $C_{3,5}H_2O_{3,5}S$ vorgelegen zu haben. Bei einer Oxydation mit etwa 6 Atomen O bis zu einem bei 40° mehr als 5 Minuten beständigen Permanganatüberschuß wurde aus dem Reaktionsprodukt eine Substanz erhalten, welche mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazinsalz eines Osazons liefert; das zeigten die Analysen, die auf die Substanz 5 als Grundsubstanz stimmen. Daß die Methylgruppe bei der Oxydation nicht angegriffen wurde, beweist die Jodoformreaktion.

Experimenteller Teil

Zur Gewinnung des Isoprens wurde das Glühdrahtverfahren der pyrogenen Zersetzung von Terpentinöldämpfen, nach Harries, in etwas modifizierterer Weise angewendet.[1])

[1]) Harries u. Gottlob, Ann. Chem. **383**, 228 (1911); vgl. ferner: Staudinger u. Klever, Ber. **44**. 2212 (1911); Schorger u. Sayre, Chem. Zentralbl. **1916**, I, 449; Ostromysslenski, Chem. Zentralbl. **1916**, I, 1133; Patente: Chem. Zentralbl. **1914**, I, 506, 928.

2-Methylbuten-2-sulfon⟨1,4⟩ (Isoprensulfon)

Nach dem Wortlaut der Patentschrift der BASF.[1]) entsteht eine Schwefeldioxydverbindung des 2,3-Dimethylbutadiens dann in wasserlöslicher, krystalliner Form, wenn wenig Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung nur kurze Zeit auf den Kohlenwasserstoff einwirkt. Nach den ersten Versuchen wurde von der Verwendung wäßriger Emulsionen abgesehen; es wurden organische Lösungsmittel gewählt, in denen Schwefeldioxyd und Isopren leicht löslich sind. Im Widerspruche zu der in der Patentschrift geäußerten Ansicht stehen Versuche über den Einfluß der Konzentration an Isopren und Schwefeldioxyd im Reaktionsgemisch. Es ergab sich, daß bei hoher SO_2-Konzentration und geringer Isoprenkonzentration die Bildung amorpher Substanz bedeutend verzögert wurde, während im umgekehrten Falle, bei hoher Isoprenkonzentration, die amorphe Fällung bald einsetzte. Im ersten Falle war reichliche Bildung krystalliner Substanz konstatierbar, im zweiten Falle dagegen nicht. Versuche über den Einfluß der Temperatur zeigten, daß eine Temperatursteigerung der Bildung der krystallinen Substanz günstig ist. Als optimale Temperatur wurde 100° gefunden, bei der die Bildung amorpher Substanz geringfügig ist. Schon bei dieser Temperatur setzt aber die Bildung von Begleitstoffen terpenartigen Charakters ein, die bei 130° die Ausbeuten merklich vermindern. Unter Berücksichtigung der Forderung nach hoher SO_2-Konzentration im Reaktionsgemisch wurde reiner Äther als Lösungsmittel gewählt. Zu beachten ist, daß das Reaktionsgemisch möglichst rasch auf 100° gebracht werde, da bei tieferer Temperatur nach kurzer Zeit eine kolloide Abscheidung eintritt.

10 g Isopren wurden mit 100 ccm mit SO_2 gesättigtem Äther in einer Glasbombe eingeschmolzen und in das siedende Wasserbad gelegt. Nach 5 Stunden wurde der fast klar gebliebene Bombeninhalt im Vakuum abgedunstet und hinterließ farblose Krystalle in einer Ausbeute von etwa 12 g, d. i. etwa 60 % der Theorie. Aus Sicherheitsgründen wurde meist in einem Kupferautoklaven gearbeitet. Die Schwefeldioxydsättigung kann auch direkt in der ätherischen Isoprenlösung unter Druck

[1]) A. a. O.

im Autoklaven erfolgen. Die Umkrystallisation geschieht am besten aus heißem Wasser mit Tierkohle, wobei eine, nach Decken mit etwas Wasser, rein weiße Krystallisation erhältlich ist. Die Substanz bildet farb- und geruchlose, je nach Bedingungen schuppige oder flach spießförmige Krystalle vom Schmp. 63—63,5°, die in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Benzol usw. leicht löslich, in tiefsiedendem Petroläther wenig löslich sind. Die wäßrigen Lösungen bräunen sich bei längerem Erwärmen an der Luft. Oberhalb des Schmelzpunktes erfolgt bei 120° ein Aufschäumen unter teilweiser Zersetzung, wobei SO_2 und Isopren (Sdp. 35°) entweichen. Bis etwa 135° tritt eine fast vollständige Verflüchtigung des Rückstandes ein, ein Rest verharzt.

4,530, 4,022 mg Subst.: 6,79, 6,08 ccm n/100-NaOH.[1]) — 0,670 g in 19,04 g Phenol: $\Delta = 1{,}82°$.

$C_5H_8O_2S$ (132)	Ber. S 24,23	Mol.-Gew. 132
	Gef. „ 24,03, 24,20	„ 139.

Oxydation und Verseifung des 2-Methylbuten-2-sulfon⟨1,4⟩

Bei 15 Minuten währendem Sieden findet in n/2-Kalilauge kein Kaliverbrauch statt.

Titration mit Kaliumpermanganat:

0,100 g Subst.: 0,025 g O.

1 Mol $C_5H_8O_2S$: 2,1 Atome O.

Oxydation und Alkalität

Die Oxydation in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat ermöglicht die Titration der gebildeten sauren Produkte in der gleichen Probe. Die durch Fällung mit Bariumchlorid ermittelte Schwefelsäure ermöglicht eine Korrektur der durch eine Nebenreaktion beeinflußten Resultate. Die Nebenreaktion, die zur Bildung von H_2SO_4 führt, würde im Falle geringster Oxydation nach der Gleichung

$$C_5H_8O_2S + 3O + 3H_2O = C_5H_8(OH)_4 + H_2SO_4$$

verlaufen und $KMnO_4$ und KOH verbrauchen.

---

[1]) Die Analysen wurden nahezu ausschließlich nach den Pregl-schen Mikromethoden ausgeführt.

Nebenreaktion: 0,100 g gaben 0,0100 g $BaSO_4$, entsprechend 4,2 ccm n/10-$KMnO_4$[1]), 4,2 ccm n/50-KOH, 0,005 g $C_5H_8O_2S$.

Gesamtreaktion: 0,100 g brauchten 49,0 ccm n/10-$KMnO_4$ oxydimetrisch, 39,5 ccm n/50-KOH azidimetrisch.

Nach Eliminierung der Nebenreaktion: 0,095 g Subst.: 44,8 ccm n/10-$KMnO_4$, 35,3 ccm n/50-KOH.

1 Mol $C_5H_8O_2S$: 1,8 Atome O; 0,98 Mol KOH.

Titration mit Silberpermanganat (neutrales Medium).

0,1065 g Subst.: 0,025 g O.

1 Mol $C_5H_8O_2S$: 1,9 Atome O.

Titration in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat.

Die Proben wurden in 10 ccm n/2-Kalilauge gelöst und rasch auf Graugrün titriert.[2])

0,0415, 0,0220 g Subst.: 0,00709, 0,00319 g O.

1 Mol $C_5H_8O_2S$: 1,4, 1,2 Atome O.

Präparative Oxydation (das Disulfon $C_{10}H_{20}O_8S_2$)

1. 2 Atome O pro Mol $C_5H_8O_2S$. 5 g Isoprensulfon wurden in wäßriger Lösung unter intensivem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 7,8 g $KMnO_4$ in 2 Liter Wasser versetzt. Die braune kolloide Lösung wurde durch Erhitzen zerstört und das Filtrat unter Anwendung eines Ventilators eingedampft. Der gebildete braune Sirup zeigte keine Neigung zum Krystallisieren. Durch Extraktion mit warmem Alkohol wurde ein Auszug gewonnen, der nach wochenlangem Stehen im Exsiccator zu krystallisieren begann. Die farblosen prismatischen Kryställchen wurden aus heißem Alkohol mit Tierkohle wiederholt umkrystallisiert; es war das analysenreine Disulfon $C_{10}H_{20}O_8S_2$ erhältlich.

2. 1,5 Atome O pro Mol. 5 g des Sulfons wurden mit 5,8 g $KMnO_4$ wie oben, aber unter guter Eiskühlung, oxydiert und eine gelbliche, leicht wasserlösliche, harzige Substanz erhalten, die durch Extraktion mit kaltem Alkohol in zwei Anteile zerlegt wurde. Der alkoholische Anteil erstarrte nach wochenlangem Stehen im Vakuumexsiccator zu einer gelblichen, strahlig krystallinen Substanz. Alle Versuche zur Reinigung

---

[1]) Die Angabe n/10-$KMnO_4$ bezieht sich auf saure Stellung.

[2]) Größere Einwagen verbieten sich, da bei tieferer Färbung eine Änderung der Farbnüance des Manganats kaum erkennbar ist.

des zerfließlichen, rohen Kalisalzes mißlangen bisher, teils wegen der mißlichen Löslichkeitsverhältnisse, teils wegen Anhydrisierung.

3. 1 Atom O pro Mol. Bei Eiskühlung und Turbinieren waren die Resultate die gleichen, doch fand sich ein mit Äther extrahierbarer Anteil von etwa 5 % unveränderter Substanz.

4. In ammoniakalischer Lösung. Unter den Bedingungen des Beispiels 2, doch unter Zusatz von Ammoniak, wurden in der eingeengten braunen Lösung kurze prismatische Krystalle beobachtet. Nach mehrmonatlichem Stehen war die Masse nahezu erstarrt. Die erhältlichen bräunlichen Krystalle schienen ein organisches Ammoniumsalz zu sein. Zur Reinigung wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und nach wochenlangem Stehen wieder Krystallisation erzielt. Die isolierbaren Kryställchen erwiesen sich aber als das ammoniakfreie Disulfon.

5. Mit Bariumpermanganat (1,5 Atome O pro Mol). 2,3 g $AgMnO_4$ wurden mit 1,2 g $BaCl_2$ in der Hitze, in etwa 1200 ccm gelöst, umgesetzt. Die Lösung von Bariumpermanganat wurde mit 1,3 g $C_5H_8O_2S$ wie oben aufgearbeitet. In der zähen Masse setzte nach Trocknen im Vakuumexsiccator und Impfen mit etwas rohem Kalisalz die Krystallisation ein. Die krystallin erstarrte Substanz war hygroskopisch und in absolutem Pyridin und Aceton unlöslich. Beim Lösen in warmem wasserhaltigen Pyridin trat Bildung von Bariumhydroxyd bzw. Carbonat ein. Die entstehende Krystallisation enthielt nur 2,5 % Ba und besaß den Schmelzpunkt des Disulfons.

6. Mit Silberpermanganat (2 oder 1 Atom O pro Mol gaben beide das gleiche Endprodukt). Die Lösung des Reaktionsproduktes setzte beim Einengen auf dem Wasserbade ein Gemisch von Silberoxyd und Silber ab, letzteres durch Reduktion des abgeschiedenen Silberoxyds. Der Abdampfrückstand war schmierig-krystallinisch. Nach Extraktion mit kaltem Alkohol wurde der Rückstand viermal aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei stets abnehmende Silberabscheidungen am Filter blieben. Die resultierende Substanz enthielt noch 1 % Ag_2O und war den Analysen und dem Schmelzpunkt nach das Disulfon.

7. Als Oxydationsmittel läßt sich auch eine schwach ammoniakalische Lösung von gefälltem Silberoxyd verwenden, wobei

auf dem Wasserbade unter langwieriger Abscheidung von Silber das obenerwähnte Endprodukt entsteht.

Das Disulfon $C_{10}H_{20}O_8S_2$ bildet kurze, dicke Prismen aus Alkohol, in Wasser sehr leicht, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln. Schmp. 130°. Zersetzungspunkt hoch über dem Schmelzpunkt.

6,590, 4,995 mg Subst.: 8,763, 6,700 mg CO_2, 3,500, 2,680 mg H_2O. — 5,690, 6,643 mg Subst.: 0,666, 0,785 ccm n/100-NaOH. — 0,493 mg in 3,125 mg Campher: $\Delta = 20{,}0°$.

$C_{10}H_{20}O_8S_2$ (332)	Ber. C 36,2	H 6,0	S 19,2
	Gef. „ 36,2, 36,6	„ 5,9, 6,0	„ 18,8, 18,9

Ber. Mol.-Gew. 332
Gef. „ 319.

2,3-Dibrom-2-methylbutan-sulfon⟨1,4⟩ (Isoprensulfondibromid)

Das Isoprensulfon reagiert mit Brom nur in konzentrierter Form. Zur Lösung des Sulfons kann etwas Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden, Chloroform hemmt die Bromierung. Es ist zu beachten, daß neben der Addition gerne eine geringe Substitution einsetzt, wie bisweilen auftretende Bromwasserstoffnebel beweisen. 10 g $C_5H_8O_2S$ werden in etwa 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und langsam mit 13 g Brom versetzt. Die nach wenigen Minuten einsetzende Reaktion wird durch schwache Kühlung gemäßigt. Die nach raschem Abdampfen des Bromüberschusses erhaltene Krystallmasse wird in heißem Alkohol gelöst und mit Tierkohle behandelt. Es scheint ratsam, das hellorange gefärbte, eingeengte Filtrat noch vor der Krystallisation durch Zugabe von etwas Wasser zu entfärben; hierdurch wird die Löslichkeit des Dibromids herabgesetzt und schwaches Nachröten der Krystalle vermieden. Ausbeute etwa 19 g.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Dibromid bei 127°. Kleine dicke Prismen, schwer in Wasser, leichter in Alkohol, am besten in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löslich.

7,620 mg Subst.: 9,823 mg AgBr.

$C_5H_8O_2Br_2S$ (291,8) Ber. Br 54,8 Gef. Br 54,9.

3-Brom-2-methylbutan-2-ol-sulfon⟨1,4⟩ (Isoprensulfonbromhydrin)

2 g des Dibromids wurden in etwa 200 ccm Wasser bei Siedehitze gelöst. Nach kurzem Eindampfen auf dem Wasserbade zeigten sich auf der Oberfläche Ölaugen, während die Lösung freie Bromwasserstoffsäure enthielt (keine schweflige Säure oder Schwefelsäure). Nach Eindampfen und Abkühlen schied sich ein schweres, farb- und geruchloses Öl ab, das abgetrennt wurde und nach längerer Aufbewahrung im Exsiccator in warzenartigen Drusen zu krystallisieren begann. Spontan setzt die Krystallisation bei Behandlung mit wenig absolutem Alkohol ein. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unter Trennung von den schwerst und leichtest löslichen Anteilen wurde die Substanz gereinigt, wobei zum Trocknen etwas Äther verwendet wurde. Es sind Anzeichen vorhanden, daß das ölige Produkt mit geringen Mengen eines schlecht krystallisierenden, vielleicht bromfreien Körpers vermischt ist.[1]) Die gereinigte Substanz ist leicht in wäßrigem Alkohol und Äther–Alkohol, schwerer in reinem Alkohol oder Äther löslich. Nädelchen, die gerne zu Krystalldrusen zusammentreten. Schmp. 67—68°.

4,056 mg Subst.: 3,555 mg AgBr.

$C_5H_9O_3BrS$ (228,9) Ber. Br 37,5 Gef. Br 37,3.

Wurde Isoprensulfondibromid mit äquivalentem Zusatz von $BaCO_3$ in wäßriger Lösung gekocht, fand neben Abspaltung von HBr starke SO_2-Abspaltung statt; daneben wurde ein fadenziehendes, bromhaltiges Harz erhalten.

Einwirkung alkoholischer Alkalien auf Isoprensulfondibromid

In 2/n-methylalkoholischer Lösung wirkt Natriummethylat in äquivalenter Menge augenscheinlich unter Bildung größerer Mengen des Diolefinsulfons, das sich durch sein Polymerisationsvermögen kennzeichnet. Wird die Methylatkonzentration erhöht, scheint Bildung eines Dimethyläthers einzusetzen. Die

[1]) Die Analyse eines schlecht gereinigten, etwas schmierigen Produktes gab um etwa 2,7 % zu tiefe Bromwerte.

Methoxylzahl eines derartigen Produktes wurde zu 22,6% OCH gefunden (ber. für Enoläther 19,1%, für Dimethyläther 32,1%). Eine gesättigte Lösung von Natriummethylat wirkt auf Isoprensulfondibromid unter Selbsterwärmung und Abscheidung von Natriumsulfit neben Natriumbromid.

3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon⟨1,4⟩ (Isoprensulfonenolmethyläther)

5 g Dibromisoprensulfon wurden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 14 ccm einer 5,5/n-Lösung von Natriummethylat (doppelter Überschuß) versetzt. Vom abgeschiedenen Natriumbromid wurde nach Ätherzusatz abfiltriert, das Filtrat mit CO_2 gesättigt und der Trockenrückstand im Soxhletapparat mit Äther extrahiert.[1]) Die Darstellung wird am zweckmäßigsten durch kurzes Kochen mit methanolischem Natriumhydroxyd durchgeführt. 10 g Dibromisoprensulfon werden in etwa 100 ccm Methanol gelöst und mit 200 ccm einer 10 prozent. Lösung von Ätznatron in reinem Methylalkohol versetzt. Hierauf wird auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler etwa innerhalb einer halben Stunde $^2/_3$ des Methylalkohols abdestilliert. Nach Zusatz von etwas Methylorange wird mit verdünnter Säure unter Kühlung neutralisiert und das Gemisch mit Chloroform, oder erst mit Äther und dann Chloroform wiederholt ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat etwa 90% eines dickflüssigen Öles.

Zum Ziele einer Reinigung wurde dieses einer dreimaligen Mikrodestillation im Vakuum bei 13 mm und 180° unterworfen.

7,202 mg Subst.: 10,108 mg AgJ. — 5,350 mg Subst.: 7,543 mg $BaSO_4$.

$C_6H_{10}O_3S$ (162)	Ber. OCH_3 19,1	S 19,7
	Gef. „ 18,6	„ 19,4.

Nach wochenlangem Stehen des undestillierten Öles begann eine äußerst träge Krystallisation einzusetzen. Die erhaltenen prismenähnlichen Krystalle zeigten nach Abpressen auf einem Tonscherben einen Schmelzpunkt von 44—45°, waren aber den Analysenzahlen nach gleichfalls nicht rein.

---

[1]) Der Umweg über das methylkohlensaure Natron, um die Anwendung starker Säuren zu umgehen, ist bei sorgfältiger Neutralisation unnötig.

2,3-Dibrom-3-methoxy-2-methylbutan-sulfon⟨1,4⟩ (Dibromid des Isoprensulfonenolmethyläthers)

Zur Lösung des Enoläthers in wenig Chloroform wurde Brom tropfenweise zugesetzt. Der Bromverbrauch war ein momentaner. Nach wenigen Augenblicken setzte lebhafte HBr-Entwicklung ein, trotzdem wurde weiter Brom verbraucht. Der schließlich zugesetzte Bromüberschuß wurde auf dem Wasserbade mit dem Chloroform abgedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte krystallinisch. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 151—152° erhalten. Die Löslichkeit nimmt der Reihe nach ab: in Chloroform, Alkohol, Äther, in Wasser unlöslich.

5,752 mg Subst.: 6,663 mg AgBr. — 4,187 mg Subst.: 2,995 mg AgJ.

$C_6H_{10}O_3Br_2S$ (321,8)	Ber.	OCH_3	9,6	Br	49,6
	Gef.	„	9,5	„	49,3.

Nach Abdunsten der Mutterlauge der Krystallisation wurde ein krystallreicher Rückstand erhalten, der beim Versuch der Umkrystallisation aus Alkohol unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Öl überging, das nicht mehr zur Krystallisation zu bringen war. Diese Erscheinung wurde in verschiedenem Ausmaße beobachtet. Während die gereinigte Substanz beim Umkrystallisieren auch aus wasserhaltigem Alkohol kaum empfindlich ist, kann beim unreinen Produkt die beschriebene Bromwasserstoffabspaltung leicht zum Verluste der ganzen Krystallisation führen. Ein nicht mehr krystallisierendes Öl, durch Bromierung aus einem Rohprodukt von 22,6 % OCH_3 gewonnen, enthielt nach wiederholtem Abdampfen mit Alkohol und Trocknen im N-Strom 15,2 % OCH_3 und 29,2 % Br (ber. für $C_5H_6 . OCH_3 . Br . SO_2$: 12,8 % OCH_3 und 28,9 % Br). Mit Phenylhydrazin Harzbildung.

2-Methylbutan-3-on-sulfon⟨1,4⟩ (Isopentanonsulfon)

Zur Verseifung wird der Enoläther in wenig 2 n-Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt, kalt gestellt und die Krystallisation durch Auskneten mit etwas Wasser beschleunigt. Nach Abnutschen und Waschen mit wenig Alkohol-Äther, aus Alkohol umkrystallisiert. Rein weißes Krystallpulver vom

Schmp. 180°. Die Substanz ist methoxylfrei, reagiert neutral und bildet schief abgeschnittene Prismen, die in Alkohol und Wasser leichter, in Äther schwerer löslich sind.

4,730 mg Subst.: 7,528 mg $BaSO_4$.

$C_5H_8O_3S$ (148) Ber. S 21,7 Gef. S 21,8

Das Phenylhydrazon entsteht in essigsaurer Lösung (1:1) mit einer ebensolchen Lösung von Phenylhydrazin.[1]) Farblose Kryställchen vom Schmp. 167°; unter dem Mikroskop charakteristisches Bild flacher, sechseckiger Tafeln. Das Phenylhydrazon ist auch vor Isolierung des Ketons direkt nach der Verseifung erhältlich.

2,330 mg Subst.: 0,245 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2S$ (238) Ber. N 11,8 Gef. N 12,0

Verseifung und Oxydation des Isopentanonsulfons (4-Oxy-2-methylbutan-3-on-1-sulfinsäure)

Das Keton ist mit n/1-Lauge leicht verseifbar. Die neutrale Lösung des oxyketosulfinsauren Natrons war gegen n/1-Kaliumpermanganat auch in der Wärme beständig. In alkalischer Lösung verlief die Oxydation glatt zu einem Endpunkt. Die weitere Oxydation erfolgte auch in Siedehitze sehr langsam.

0,1440 g Subst.: 0,0404 g NaOH, 0,0156 g O.

1 Mol $C_5H_8O_3S$: 1 Mol NaOH : 1 Atom O

Rohes Ketonsulfon wurde mit Kalilauge verseift, neutralisiert und am Wasserbad eingedampft. Nach Abtrennung anorganischer Krystallisate wurde ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Sirup erhalten. Nach Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (1:1) schied sich mit verdünnter Salzsäure ein Krystallbrei ab. Mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Blättchen, die sich leicht an der Luft bräunten. Die Substanz zersetzte sich vor dem Schmelzen und war aschefrei. Der Stickstoffgehalt stimmt auf das Phenylhydrazinsalz des Osazons der Sulfinsäure.

2,055 mg Subst.: 0,326 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{23}H_{28}O_2N_6S$ (452) Ber. N 18,6 Gef. N 18,4

[1]) Erwärmen der Mischung bewirkt Gelbfärbung.

2-Methylbutadien-2,3-sulfon ⟨1,4⟩

Zur Darstellung des Methylbutadiensulfons wurden 5 g Dibromisoprensulfon in 80 ccm Methanol gelöst und mit 50 ccm 10 prozent. methanolischer Natronlauge unter Kühlung versetzt. Hierauf wurde in früher beschriebener Weise neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrockneten Auszüge gaben ein dickflüssiges Öl, das nach 12stündigem Stehen im Vakuumexsiccator Fäden zog. Eine eingeschmolzene, länger aufbewahrte Probe gelatinierte vollständig. Durch wiederholtes Auskneten des fadenziehenden Öles mit Wasser, zur Lösung der unveränderten Ölanteile, wurden weiße, bröselige Polymerisate erhalten, die sich in stets neuer Menge aus dem durch Abdunsten des Wassers erhaltenen Öle bildeten. Während das Polymerisat methoxylfrei ist, hatte das nicht polymerisierte Öl einen geringen Methoxylgehalt, der einem Gehalt an Monomethyläther zuzuschreiben ist und von den Darstellungsbedingungen abhängt. Das Polymerisat ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, unter Quellung in heißem Anilin löslich.[1]) Es bräunt sich beim Liegen an der Luft.

2,698 mg Subst.: 4,08 ccm n/100-NaOH.

$(C_5H_6O_2S)_x$ Ber. S 24,6 Gef. S 24,2

Durch Lösen des Polymerisates in heißer starker Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Waschen wurde ein gelbliches, stickstofffreies Reaktionsprodukt erhalten.

5,441 mg Subst.: 6,82 ccm n/100-NaOH.

$(C_5H_6(OH)_2O_2S)_x$ Ber. S 19,5 Gef. S 20,0

Wurde das Dimethylbutadiensulfon in methanolischer Lösung mit etwa 4fachem Überschuß an methanolischer Natronlauge gekocht, lieferte es nach üblicher Aufarbeitung den Methyläther des Isoprensulfons, der als Dibrommethyläther charakterisiert wurde.

Das Sulfon reagiert mit Brom nicht merklich. Nach Behandlung mit Bromüberschuß, wobei kein Bromwasserstoff auftrat, wurde die Substanz in Chloroform gelöst mit verdünnter

---

[1]) Wie es auch die amorphe Substanz $(C_5H_8SO_2)_y$ ist, die bei der Einwirkung von SO_2 auf Isopren entsteht.

Sodalösung gewaschen. Es wurde ein fast farbloses Öl erhalten, das in Wasser schwer bis unlöslich war. Auch in der Wärme war keine Polymerisation zu beobachten, das Öl blieb in Alkohol restlos löslich. Durch Mikrodestillation bei 11 mm und etwa 130° wurde mehr als die Hälfte als Destillat von 35,3 % Br erhalten.

Oxydation des Methylbutadiensulfons

Bei Isolierung des Diolefinsulfons zur präparativen Darstellung und der Gehaltsbestimmung seiner wäßrigen Lösungen wurde die Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser beobachtet. Hierdurch wurden die präparativen und Titrationsresultate beeinflußt. Durch abgekürztes Arbeiten in Stickstoffatmosphäre oder besser durch Durchführung der ersten Phase der Permanganatoxydation schon in der Reaktionsmischung, unmittelbar nach Darstellung des Sulfons, ließ sich bessere Übereinstimmung der Ergebnisse mit den angewandten Sauerstoffmengen erreichen. Verdünnt wäßrige Lösungen des Diolefinsulfons wurden durch Abdampfen im Stickstoffstrom auf ihren Gehalt geprüft.[1]) Die Lösungen wurden zu Titrationen und präparativen Oxydationen verwendet.

Titration mit Silberpermanganat (neutrales Medium).

0,174 g Subst.: I. 0,0347 g O (merkbare Reaktionsverlangsamung). — II. 0,0827 g O (1 Tropfen Übersehuß 1 Min. beständig).

1 Mol $C_5H_6O_2S$: I. 1,6 II. 3,8 Atome O.

Oxydation und Alkalität

Mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung bei Oxydation mit 3,5 Atomen O pro 1 Mol $C_5H_6O_2S$.

0,087 g Subst.: 1,50 ccm n/1-KOH acidimetrisch.

1 Mol $C_5H_6O_2S$: 2,2 Mol KOH

Titration mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung.[2])

0,087 g Subst.: I. 0,0208 g O (merkbare Reaktionsverlangsamung). — II. 0,0516 g O (1 Tropfen Überschuß 1 Min. beständig).

1 Mol $C_5H_6O_2S$: I. 1,9 II. 3,9 Atome O.

---

[1]) Die Substanz dissoziiert in der Wärme etwas in SO_2 + Kohlenwasserstoff, worauf schon der Geruch deutet. Bei einer Gehaltsbestimmung wurde das entweichende SO_2 in einer Vorlage in $BaCl_2 + H_2O_2$-Lösung aufgefangen und zu 1,6 % des Sulfongehaltes bestimmt.

[2]) In Bicarbonatlösung die gleichen Resultate.

Titration in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat.

0,0174 g Subst.: 0,0096 g O (Reaktion nur bis zu K_2MnO_4).

1 Mol $C_5H_6O_2S$: 4,4 Atome O.

Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd

Der Oxydationseffekt ist von der Menge des angewandten H_2O_2 und NaOH abhängig. In wäßriger Lösung mit 6 prozent. H_2O_2 und n/10-NaOH auf dem Wasserbad erhitzt und die durch die gebildeten Oxydationsprodukte nicht verbrauchte NaOH durch Titration bestimmt.

I. 0,087 g Subst. mit 0,9 g H_2O_2 und 0,074 g NaOH brauchten: 0,070 g NaOH. — II. 0,087 g Subst. mit 2,0 g H_2O_2 und 0,180 g NaOH brauchten: 0,119 g NaOH.

1 Mol $C_5H_6O_2S$: I. 2,6 II. 4,4 Mol NaOH.

Präparative Oxydation mit Kaliumpermanganat

1. 4,2 Atome O pro Mol $C_5H_6O_2S$. Zu einer gekühlten, wäßrigen, mit Eis versetzten Lösung des Isopentadiensulfons wurde unter Turbinieren n/1-$KMnO_4$-Lösung tropfenweise zugesetzt. Das nach Filtration eingedampfte, alkalische Reaktionsprodukt wurde mit 2 n-Salzsäure destilliert, wobei weder Ameisensäure noch Essigsäure nachweisbar waren. Nach Neutralisieren gegen Kongorot wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, ohne daß eine Trennung erreicht werden konnte, es war ein Gemisch von Kaliumchlorid, freier Säure und Kalisalz vorhanden. Durch Bestimmung der Anteile und des Wassergehaltes ließ sich aus den Analysen eine Formel $C_{3,5}H_7O_{3,5}S$ der freien Säure errechnen.

2. 2,5 Atome O pro Mol. Wie oben oxydiert. Im eingedampften Reaktionsprodukt wurde K_2CO_3 durch etwas Alkoholzusatz abgeschieden. Über Eis gestellt, setzt Krystallisation ein. Die mit Alkohol gewaschenen Krystalle sind ein carbonat- und oxalatfreies Kalisalz. Analysen umkrystallisierter Proben wiesen wieder auf ein Gemisch. Die Substanz gab mit einem Überschuß von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung eine voluminöse, kleinkörnige Fällung eines Osazons. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol war ein gelbliches, kalifreies Produkt erhältlich, indem das Kali durch Phenylhydrazin ersetzt worden war.

4,080 mg Subst.: 0,657 ccm N (22°, 749 mm). — 4,992 mg Subst.: 2,600 mg $BaSO_4$.

$C_{23}H_{28}O_3N_6S$ (468)	Ber. N 18,0	S 6,9
	Gef. „ 18,3	„ 7,1

Hieraus war durch Behandlung mit warmer verdünnter Lauge das Kalisalz des Osazons erhältlich.

3,670 mg Subst.: 0,818 mg K_2SO_4.

$C_{17}H_{19}O_3N_4SK$ (398)	Ber. K 9,8	Gef. K 10,0

Woraus durch Salzsäure (spez. Gew. 1,17) in der Hitze und nachfolgende Kalibehandlung das Kalisalz eines Monohydrazons erhalten wurde.

3,410 mg Subst.: 0,971 mg K_2SO_4.

$C_{11}H_{13}O_4N_2SK$ (308)	Ber. K 12,7	Gef. K 12,8

Das Semicarbazon wurde durch Einwirkung von 2 Mol salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat nach tagelangem Stehen in konz. Lösung als pyramidenförmige Kryställchen erhalten. Daneben bildete sich eine wasserschwerlösliche, sehr stickstoffreiche Verbindung als Verunreinigung. Die durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol und Auskochen mit absolutem Alkohol gereinigte Substanz war noch immer nicht einheitlich.

2,634 mg Subst.: 0,412 ccm N (27°, 750 mm). — 1,642 mg Subst.: 0,264 ccm N (30°, 743 mm). — 4,137, 2,335 mg Subst.: 1,225, 0,694 mg K_2SO_4.

$C_6H_{10}O_5N_3SK$ (275)	Ber. N 15,3	K 14,2
	Gef. „ 17,6, 17,6	„ 13,3, 13,3

Ebenso mußte aus den Kohlenstoff–Wasserstoffwerten auf eine Verunreinigung mit einer stickstoffreichen Substanz geschlossen werden. Da bei der Darstellung die Bildung eines Semicarbazinsalzes möglich ist, wurde die Analysensubstanz einer Behandlung mit warmem, verdünntem Alkali und nachfolgend wiederholter Umkrystallisation unterworfen.

4,700 mg Subst.: 0,160 mg H_2O.

1 Mol $C_6H_{10}O_5N_3SK$: 0,5 Mol H_2O.

3,184 mg Subst.: 3,005 mg CO_2, 1,081 mg H_2O.[1]) — 2,775 mg Subst.:

[1]) Die Wasserstoffwerte fielen aus unaufgeklärten Gründen stets zu hoch aus; die sonstigen Abweichungen könnten durch einen Gehalt an Disemicarbazon erklärt werden.

0,391 ccm N (26°, 745 mm). — 6,005 mg Subst.: 5,110 mg $BaSO_4$. — 3,184, 4,540 mg Subst.: 0,996, 1,400 mg K_2SO_4.

Ber.	C 26,1	H 3,6	N 15,3	S 11,6	K 14,2
Gef.	„ 25,7	„ 3,8	„ 15,7	„ 11,7	„ 14,0, 13,9

3. 5,7 Atome O pro Mol. Die aus 5 g $C_5H_8Br_2O_2S$ erhaltene filtrierte Lösung des Isopentadiensulfons wurde mit 100 ccm n/1-$KMnO_4$-Lösung aus einer Bürette unter Kühlung versetzt. Die nach Filtration auf 15 ccm eingedampfte Lösung wurde weiter so lange mit Permanganat versetzt, bis ein geringer Überschuß bei 40° durch 5 Min. bestehen blieb. Hierzu wurden insgesamt 320 ccm verbraucht. Nach Filtration wurde das Reaktionsprodukt vom vorhandenen K_2CO_3 getrennt und lieferte in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin eine warzige Krystallisation. Hieraus waren durch Umkrystallisieren schwach gelbliche, kalifreie Krystalle erhältlich. (Nach dem N-Gehalt das Phenylhydrazinsalz eines Osazons.)

1,924 mg Subst.: 0,324 ccm N (27°, 751 mm). — 3,745 mg Subst.: 2,060 mg $BaSO_4$.

$C_{21}H_{24}O_3N_6S$ (420)	Ber. N 19,1	S 7,3
	Gef. „ 19,0	„ 7,5

Die Analysen stimmen somit unter Berücksichtigung des möglichen Oxydationsverlaufes auf das Derivat einer α-Oxy-β-oxopropansulfonsäure, deren Methylgruppe durch die Liebensche Jodoformreaktion nachweisbar ist.

Das Isoprensulfon ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Für die Unterstützung meiner Arbeiten möchte ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Franz Wenzel, herzlichst danken.

Mitteilung aus dem Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden

Über Verbindungen von Jodoform, Bromoform und Chloroform mit quartären und ternären Salzen

Von **Wilhelm Steinkopf** und **Herbert Teichmann**

(4. Mitteilung[1])

(Eingegangen am 17. Juli 1930)

In den früheren Mitteilungen hat Steinkopf mit seinen Mitarbeitern versucht, auf Grund des Pfeifferschen Austauschprinzips über Konstitution der aus organischen Ammonium-, Arsonium-, Stibonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Jodoniumsalzen mit Jodoform, Bromoform und Chloroform entstehenden Molekülverbindungen Aufschluß zu erhalten. Es war damals festgestellt worden, daß diese Verbindungen meist im Verhältnis 1 quartäres bzw. ternäres Salz : 1 Jodoform, seltener 2 quartäres Salz : 3 Jodoform entstehen bzw. zu isolieren sind. In einem Falle, beim Triäthylphosphinsulfidjodmethylat[2]), war eine Verbindung im Verhältnis 1 Salz : 2 Jodoform erhalten worden.

Wie schon früher betont wurde, wird, sofern auf die Gewinnung isolierbarer, also bis zu einem gewissen Grade stabiler Verbindungen hingearbeitet wird, das Resultat durch Zufälligkeiten des Experiments bedingt, da eben gerade eventuell entstehende, aber instabile Verbindungen nicht gefaßt werden. Und es ist sehr wohl denkbar, daß alle diese Verbindungen in mehreren Mol.-Verhältnissen existieren, die man aber nicht alle isolieren kann. Um dies zu prüfen, hätten wir gern das Rheinboldtsche Auftau-Schmelz-Verfahren herangezogen. Leider war das nicht möglich, da Jodoform nicht unzersetzt schmilzt. Immerhin

[1]) 3. Mitteilung: Steinkopf, Roch u. Schultz, dies. Journ. (2) 113, 159 (1926).

[2]) Steinkopf u. Bessaritsch, dies. Journ. (2) 109, 259 (1925).

haben wir jetzt in einem Falle zeigen können, daß solche Jodoformverbindungen in mehreren Mol.-Verhältnissen existieren können. Triäthylsulfoniumjodid gibt mit Jodoform je nach den Bedingungen eine Molekülverbindung im Verhältnis 1:1 oder 2:3. Die erste ist die labile, denn sie geht schon durch Umkrystallisieren aus Alkohol in die zweite über.

Wir haben dann gerade in der Reihe der Sulfoniumsalze nach weiteren solchen Beispielen gesucht, aber keine gefunden. Schon die Bromoformverbindung des Triäthylsulfoniumjodids konnten wir nur in einer Form erhalten, und zwar im Verhältnis 1:1, die hier also im Gegensatz zur Jodoformverbindung die stabilere ist. Auch Trimethyl- und Dimethyläthylsulfoniumjodid geben mit Jodoform und Bromoform jeweils nur eine Anlagerungsverbindung. Doch spricht wohl schon der eine Fall dafür, daß auch in anderen Fällen mehrere Mol.-Verhältnisse wahrscheinlich sind.

Die Sulfoniumverbindungen interessieren noch aus einem anderen Grunde. Nur bei ihnen sind bisher Verbindungen im Verhältnis 1 Salz : 2 Jodoform (nicht aber Bromoform) erhalten worden. Dazu gehört schon das obenerwähnte Triäthylphosphinsulfidjodmethylat; Trimethyl- und Dimethyläthylsulfoniumjodid verhalten sich ebenso. Es hängt dies offenbar mit der Fähigkeit des Schwefels zusammen, auch in höheren Wertigkeitsstufen zu reagieren, und es zeigt deutlich den Einfluß des Zentralatoms auf die Konstitution dieser Verbindungen.

Außer dem Zentralatom sind aber auch die damit verknüpften Kohlenwasserstoffreste für das Zustandekommen und die Art der Molekülverbindungen von besonderer Bedeutung. Das zeigt schon folgende Überlegung: Jodammonium lagert nach unseren Versuchen kein Jodoform an. Von halogenwasserstoffsauren Salzen primärer und sekundärer Amine sind unseres Wissens Molekülverbindungen mit Jodoform ebenfalls nicht bekannt. Versuche, Jodoform, Bromoform oder Chloroform an Dibenzylaminjodhydrat anzulagern, verliefen jedenfalls ergebnislos. Dagegen geben halogenwasserstoffsaure Salze tertiärer Amine solche Verbindungen. Z. B. sind bekannt das von Einhorn und Prettner[1]) gewonnene Trimethylaminjodhydrat–

[1]) A. **334**, 210 (1904).

Jodoform, $[N(CH_3)_3H]J.J_3CH$, ferner das Tribenzylaminjodhydrat–Jodoform[1]), $2[N(C_6H_5CH_2)_3H]J.3J_3CH$, dessen Bromoformverbindung im gleichen Mol.-Verhältnis von uns dargestellt worden ist. Da nach der Wernerschen Theorie Salze des Ammoniaks, primärer, sekundärer und tertiärer Amine sowie quartärer Basen wesensgleich zu formulieren sind, kann man sagen, daß erst beim Ersatz von mindestens 3 Wasserstoffatomen in Ammoniumsalzen durch Kohlenwasserstoffreste derartige Molekülverbindungen möglich sind. Die Haftfestigkeit zwischen Stickstoff oder Arsen und Wasserstoff ist größer als die zwischen diesen Elementen und Kohlenwasserstoffresten. Das besagt — und das ist fast selbstverständlich — daß die Haftfestigkeit zwischen dem Zentralatom und den mit ihm verbundenen Atomen oder Atomgruppen bis zu einem gewissen Grade gelockert sein muß, wenn der Gesamtkomplex die freie Affinität verfügbar haben soll, die zur Bildung einer Molekülverbindung nötig ist.

Danach muß man erwarten, daß solche quartären oder ternären Salze, die am Zentralatom Radikale mit möglichst geringer Haftfestigkeit tragen, zur Bildung von Molekülverbindungen mit höherem CHX_3-Gehalt, also von der Form 2 Salz: $3CHX_3$ oder 1 Salz: $2CHX_3$, besonders befähigt sind.

Wir kennen aus den Arbeiten v. Brauns die Haftfestigkeitsverhältnisse beim Stickstoff, und wir wissen aus den Untersuchungen Steinkopfs und seiner Mitarbeiter, daß die Verhältnisse beim Arsen ungefähr dieselben sind. Danach sind Benzyl und Methyl die am leichtesten abspaltbaren Radikale, also die mit der geringsten Haftfestigkeit.

Tatsächlich ersieht man aus der beigefügten Tabelle der bisher bekannten Molekülverbindungen dieser Art, daß Verbindungen im Verhältnis 2:3 bei Ammonium- und Arsoniumsalzen nur dann zu isolieren waren, wenn mindestens 2 Methylgruppen oder doch eine solche in Verbindung mit mehreren Benzylgruppen vorhanden sind. In dieser Reihe bilden die Sulfoniumsalze eine Ausnahme: Triäthylsulfoniumjodid–Jodoform ist im Verhältnis 2:3 beständiger als im Verhältnis

[1]) Steinkopf u. Bessaritsch, a. a. O. S. 245. Dort ist infolge eines Druckfehlers die Formel fälschlich als Triphenylaminjodhydrat geschrieben worden.

1:1. Dagegen enthalten wieder alle Jodoformverbindungen der Sulfoniumsalze im Verhältnis 1:2 eine oder mehrere Methylgruppen.

Das heißt: bei Anwesenheit leicht abspaltbarer Gruppen kann eine Verbindung mit höherem CHX_3-Gehalt gebildet werden, muß es aber nicht, so daß hier offenbar noch andere Faktoren mitspielen. Auffallenderweise existieren gerade die Jodoformverbindungen des Tetramethylammoniumjodids und Tetramethyl- und Tetrabenzylarsoniumjodids sowie des Dimethyldibenzylammoniumjodids (hier auch die Bromoformverbindung), also solche mit einer Häufung leicht abspaltbarer Gruppen, nur in der Form 1:1. Wahrscheinlich sind auch Symmetrie- und Asymmetrieverhältnisse von einer gewissen Bedeutung insofern, als Unsymmetrie das Auftreten der höheren CHX_3-Form begünstigt. Denn die meisten Ammonium- und Arsoniumverbindungen der Form 2:3 sind unsymmetrisch. Ausnahmen gibt es hier wie dort. Bei den 2:3-Verbindungen sind es die des Dimethyldiphenylammonium- und des Triäthylsulfoniumjodids, bei den 1:1-Verbindungen die unsymmetrischen und mit leicht abspaltbaren Radikalen versehenen des Trimethylbenzyl- und Methylbenzyldiphenylarsoniumjodids.

Daß auch die CHX_3-Komponente von Einfluß ist, zeigt das Dimethyläthylsulfoniumjodid, das mit Jodoform sich im Verhältnis 1:2, mit Bromoform aber im Verhältnis 1:1 verbindet, sowie das Triäthylsulfoniumjodid, dessen Bromoformverbindung 1:1 stabil ist im Gegensatz zu der labilen Jodoformverbindung gleichen Verhältnisses.

Daß Jodoformverbindungen sich leichter bilden und beständiger sind als Bromoformverbindungen und diese wieder als Verbindungen des Chloroforms, hat sich weiter bestätigt. Die beiden letzteren ließen sich z. B. in keinem Falle umkrystallisieren. Sie werden durch Lösungsmittel, zuweilen schon durch Wasser von Zimmertemperatur in ihre Komponenten gespalten oder zersetzen sich von selbst an der Luft.

Bei der Aufstellung einer Konstitutionsformel für diese Molekülverbindungen müssen alle diese Verhältnisse möglichst deutlichen Ausdruck finden. Die früher gegebene Formel[1])

[1]) Steinkopf u. Bessaritsch, a. a. O. S. 239.

$$X[R_4.Z]\ldots\begin{cases}X\\X\\X\end{cases}\!\!>CH \text{ oder einfacher } X[R_4.Z]\ldots X_3CH$$

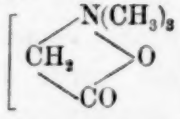
entsprang der Auffassung, daß die Nebenvalenzbindung der CHX_3-Komponente durch Vermittlung der Restaffinitäten der 3 Halogene zustande kommt. Bezüglich der Salzkomponente wurde dem Zentralatom und den mit ihm verbundenen Resten als bindendes Agens mehr Gewicht beigelegt als dem ionogen gebundenen Halogen. Deshalb wurde dies möglichst entfernt von der CHX_3-Komponente geschrieben. Dies gründete sich auf die vermeintliche Tatsache, daß ionogenes Halogen zum Zustandekommen der Molekülverbindung nicht unbedingt nötig sei, da nach einer Angabe von Bayer & Co.[1]) auch Sulfoniumbasen, z. B. Triäthylsulfoniumhydroxyd, mit Jodoform Anlagerungsverbindungen bilden sollten.

Nun haben schon Steinkopf und Schwen[2]) bei dem Versuch, Trimethylphenylarsoniumhydroxyd mit Jodoform zur Reaktion zu bringen, statt der Hydroxyd-Jodoformverbindung das Trimethylphenylarsoniumjodid–Jodoform erhalten. Allerdings wurde damals die Reaktion unter Kochen durchgeführt, so daß die Möglichkeit bestand, daß infolge der in der Hitze eingetretenen Jodoformzersetzung sich das Jodid aus dem Hydroxyd gewaltsam gebildet hatte. Daher haben wir zur einwandfreien Entscheidung der Frage versucht, das Bayersche Triäthylsulfoniumhydroxyd–Jodoform, für das, wie auch für die übrigen in dem Patent beschriebenen Verbindungen, eine Analyse nicht angegeben war, nachzumachen. Hierbei fielen bald nach dem Zusammengeben der Lösung der Base mit der Jodoformlösung ohne zu kochen gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 128° aus (Bayer gibt 126° an), die sich aber als Triäthylsulfoniumjodid–Jodoform 2:3 erwiesen, das auch aus Triäthylsulfoniumjodid mit Jodoform direkt erhalten werden kann.

Wir haben daraufhin ein weiteres Arsoniumhydroxyd, das Diäthylbenzylphenylarsoniumhydroxyd ebenfalls ohne zu kochen mit Jodoform umgesetzt, und wir erhielten dabei ebenfalls die uns bekannte Jodoformverbindung des Jodids. Nun war es uns schon fast selbstverständlich, daß ein Vertreter der Ammoniumbasen, das Cholin, mit Jodoform ebenfalls keine

[1]) D.R.P. 97207; C. 1898, II. 524. [2]) Ber. 54, 1972 (1921).

direkte Anlagerungsverbindung, sondern das Cholinjodid–Jodoform, und zwar 2:3, gab. Betain, das als Anhydrid einer Ammoniumbase angesehen werden kann, reagierte unter normalen Verhältnissen mit Jodoform überhaupt nicht. Beim Erhitzen im Rohr entstand ein Trimethylaminoessigsäure-Jodhydrat der Formel



das Analoge zu dem schon bekannten Trimethylaminopropionsäure-Jodhydrat[1]). Es ließ sich einfacher durch Neutralisieren von Betain mit Jodwasserstoffsäure darstellen.

Danach existieren Jodoformverbindungen quartärer oder ternärer Basen nicht. An ihrer Stelle bilden sich die Verbindungen der entsprechenden Jodide. Das zeigt, daß die Existenz der CHX_3-Verbindungen doch auch wesentlich an das Vorhandensein ionogen gebundenen Halogens in der Salzkomponente geknüpft ist, so daß die frühere Formel zweckmäßig in

$$[R_4Z]X \ldots \begin{cases} X \\ X \\ X \end{cases} CH \text{ oder einfacher } [R_4.Z]X \ldots X_3CH$$

umgeformt wird[2]). Sie soll zum Ausdruck bringen, daß die Nebenvalenz-Absättigung einerseits durch die Halogene der CHX_3-Komponente[3]) zustande kommt, andererseits durch den gesamten ungesättigten Zustand der Salzkomponente, der durch Zentralatom, damit verbundene Kohlenwasserstoffreste und ionogen gebundenes Halogen bedingt ist.

Somit treten diese Verbindungen in Analogie mit den Molekülverbindungen von Nitrokörpern mit Kohlenwasserstoffen und mit den Chinhydronen, bei denen ja nach der Pfeifferschen Auffassung die Bindung ebenfalls bei der Nitro- bzw. Chinonkomponente durch ganz bestimmte Gruppen, die Nitro- bzw. Carbonylgruppe, bei der benzoiden Komponente aber durch das Affinitätsfeld vermittelt wird, das aus der Gesamtheit der ungesättigten

[1]) Ber. 9, 40 (1876).

[2]) Pfeiffer hat in seinem Buche „Organ. Molekülverbindungen", 3. Aufl. S. 375 darauf hingewiesen, daß es nicht ausgeschlossen ist, daß diese Verbindungen doppelsalzartige Gebilde sind, bei denen die Halogenide CHX_3 etwa die Rolle wie $SnCl_4$, $AlCl_3$ usw. spielen.

[3]) Siehe dazu auch Steinkopf u. Bessaritsch, a. a O. S. 239.

Kohlenstoffe resultiert, wobei der Grad der Ungesättigtheit ebenfalls durch die am Benzolkern sitzenden Gruppen bestimmt wird.

Allerdings tritt die bei den Mol.-Verbindungen der Nitrokörper und bei den Chinhydronen beobachtete Halochromie bei unseren Verbindungen nicht so deutlich in die Erscheinung. Wahrzunehmen ist sie aber auch. Das Gelb der meisten Jodoformverbindungen ist leuchtender und intensiver als das des Jodoforms selbst, manche Bromoformverbindungen sind trotz der Farblosigkeit des Bromoforms deutlich gelblich. Chloroformverbindungen sind stets farblos. Bei der steigenden Haftfestigkeit der Halogene entsprechend der Reihe $J \rightarrow Br \rightarrow Cl$ ist es verständlich, daß beim Cloroform nur geringe Restaffinität vorhanden ist und sich demnach Halochromie nicht auswirken kann. Man könnte die Verhältnisse folgendermaßen ausdrücken, wobei SK die Salzkomponente bedeutet:

$$SK \bullet\bullet\bullet \overset{\uparrow}{J_3CH}; \qquad SK \ldots \overset{\uparrow}{Br_3CH}; \qquad SK \ldots Cl_3CH.$$

Übrigens sind Chinhydrone auch nur bei Gegenwart auxochromer Gruppen tieffarbig; das Chinhydron aus Benzol und Chinon ist z. B. nur grünstichig gelb.

Während nach Marquardt[1]) Tribenzylamin sich bei 120° mit Isopropyljodid zum Isopropyltribenzylammoniumjodid vereinigt, ist es uns nicht gelungen, die gleiche Reaktion mit n-Propyljodid durchzuführen. Je nach den Versuchsbedingungen entstand dabei neben Propylen und Benzyljodid Dibenzylamin- oder Tribenzylamin-Jodhydrat, Reaktionen, die auch in anderen Fällen bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf tertiäre Amine beobachtet worden sind. Das früher beschriebene[2]), von K. Schultz angeblich dargestellte Propyltribenzylammoniumjodid ist also als nicht reproduzierbar, ebenso wie die daraus erhaltene Jodoformverbindung, zu streichen. Beide mögen wohl ihre Entstehung einem ebenso seltsamen Irrtum verdanken, wie der war, durch den K. Schultz beim Diäthylbenzylphenylammoniumjodid–Jodoform analytisch das Verhältnis 2:3 feststellte, während die Verbindung nach unseren sehr exakten Untersuchungen das Verhältnis 1:1 besitzt.

Herrn Privatdozenten Dr. M. Boëtius danken wir herzlich für verschiedene Mikroanalysen.

[1]) Ber. 19, 1029 (1886). [2]) Dies. Journ. [2] 113, 162 (1926).

Zusammenstellung der Anlagerungsverbindungen:

Mol.-Verhältnis 1:1

Ammoniumsalze

$[(CH_3)_4N]J.J_3CH$ [4])
$[(C_2H_5)_4N]J.J_3CH$ [1])
$[(C_3H_5)_4N]J.J_3CH$ [1])
$[(C_3H_7)_4N]J.J_3CH$ [1])
$[(C_3H_7)_4N]J.Br_3CH$ [1])
$[(C_3H_5)_2.(C_3H_7)_2N]J.J_3CH$ [1])
$[(C_2H_5)_3.C_6H_5CH_2N]J.J_3CH$ [1])
$[(CH_3)_2.(C_6H_5CH_2)_2N]J.J_3CH$ [3])
$[(CH_3)_2.(C_6H_5CH_2)_2N]J.Br_3CH$ [2])
$[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5N]J.J_3CH$ [2])
$[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5N]J.Br_3CH$ [2])
$[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5N]J.Cl_3CH$ [2])
$[(C_2H_5)_2.C_3H_5.C_6H_5N]J.J_3CH$ [1])
$[C_9H_7>N.C_2H_5]J.J_3CH$ [1])
$[C_9H_7>N.C_2H_5]J.Br_3CH$ [1])
$[(CH_3)_3.NH]J.J_3CH$ [6])

Sulfoniumsalze

$[(C_2H_5)_3S]J.J_3CH$ [2]) [5])
$[(C_2H_5)_3S]Br.J_3CH$? [5])
$[(C_2H_5)_3S]Cl.J_3CH$? [5])
$[(C_2H_5)_3S]J.Br_3CH$ [2])
$[(C_3H_5)_3S]J.J_3CH$ [1])
$[(C_6H_5CH_2)_3S]J.J_3CH$ [3])
$[(CH_3)_2.C_2H_5S)J.Br_3CH$ [2])
$[C_2H_5.(C_3H_7)_2S]J.J_3CH$ [1])
$[C_3H_5.(C_3H_7)_2S]J.J_3CH$ [1])

Arsoniumsalze

$[(CH_3)_4As]J.J_3CH$ [4])
$[(CH_3)_3.C_6H_5As]J.J_3CH$ [4])
$[CH_3.(C_6H_5)_3As]Br.J_3CH$ [4])
$[(CH_3)_2.(C_6H_5)_2As]J.J_3CH$ [1])
$[(CH_3)_3.C_6H_5CH_2.As]J.J_3CH$ [3])
$[(C_6H_5CH_2)_4.As]J.J_3CH$ [3])
$[C_2H_5.C_3H_5.(C_4H_9)_2As]J.J_3CH$ [1])
$[CH_3.C_3H_5.(C_6H_5)_2As]J.J_3CH$ [1])
$[C_6H_5CH_2.(C_6H_5)_3As]J.J_3CH$ [1])
$[C_2H_5.(C_3H_7)_2.C_6H_5CH_2As]J.J_3CH$ [1])
$[CH_3.C_6H_5CH_2.(C_6H_5)_2AsJ.J_3CH$ [1])
$[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5As]J.J_3CH$ [2])
$[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5As]J.Br_3CH$ [2])
$[C_2H_5.C_6H_5CH_2.C_6H_5)_2As]J.J_3CH$ [2])
$[C_2H_5.C_6H_5CH_2.(C_6H_5)_2As]J.Br_3CH$ [2])

Phosphoniumsalze

$[(C_2H_5)_4P]J.J_3CH$ [4])
$[(C_2H_5)_3.C_6H_5CH_2P]J.J_3CH$ [1])

Stiboniumsalze

$[(C_2H_5)_4Sb]J.J_3CH$ [4])

Jodoniumsalze

$[(C_6H_5)_2J]J.J_3CH$ [3])

Mol.-Verhältnis 2:3

Ammoniumsalze

$2[(CH_3)_2.(C_6H_5)_2N]J.3J_3CH$ [1])
$2[CH_3.(C_6H_5CH_2)_3N]J.3J_3CH$ [1])
$2[(CH_3)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5N]J.3J_3CH$ [1])
$2[(CH_3)_3.(CH_2CH_2OH).N]J.3J_3CH$ [2])
$2[(C_6H_5CH_2)_3NH]J.3JCH_3$ [1])
$2[(C_6H_5CH_2)_3NH]J.3Br_3CH$ [2])

Arsoniumsalze

$2[CH_3.(C_6H_5CH_2)_3As]J.3J_3CH$ [2])
$2[(CH_3)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5.As]J.3J_3CH$ [1])

Sulfoniumsalze

$2[C_2H_5)_3S]J.3J_3CH$ [2])

Mol.-Verhältnis 1:2

Sulfoniumsalze

$[(CH_3)_3S]J.2J_3CH$ [2])
$[(CH_3)_2.C_2H_5S]J.2J_3CH$ [2]) [5])
$[(C_2H_5)_3P:S.CH_3]J.2J_3CH$ [1])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 240 (1925).

[2]) Vorliegende Arbeit.

[3]) Dies. Journ. [2] **113**, 161 (1926).

[4]) Ber. **54**, 2974 (1921) und J. **1863**, 404.

[5]) D.R.P. 97207; Chem. Zentralbl. **1898**, II, 524. Die mit einem ? versehenen Verbindungen sind nicht analysiert worden.

[6]) Ann. Chem. **334**, 210 (1904).

Die Versuche

Vorbemerkungen: Die Darstellung der Molekülverbindungen erfolgte fast immer aus heißgesättigten alkoholischen Lösungen. Meist muß man nach dem Zusammengeben der Komponenten kurz aufkochen; die Anlagerungsverbindung fällt dann sofort oder erst nach Stunden oder Tagen aus. Seltener wurden tertiäres Amin oder Arsin bzw. Sulfid mit Halogenalkyl und Jodoform zusammengebracht, also das quartäre Salz quasi in statu nascendi verwendet.

Kochendes Wasser spaltet alle Verbindungen in die Komponenten.

Alle Jodoformanlagerungsverbindungen lösen sich gut in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol, schwer bzw. unter Zersetzung in Aceton und nicht in Wasser, Äther, Benzol, Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Bromoform- und Chloroformverbindungen ließen sich nicht umkrystallisieren, da sie durch alle Lösungsmittel in ihre Komponenten gespalten werden. Sie wurden, wenn ihre Zersetzlichkeit dies nicht verbot, nach Absaugen und Waschen 15 Minuten bei 30—50° getrocknet.

Alle Schmelzpunkte wurden im vorgeheizten Bade bestimmt.

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid[1])

wird mit besserer Ausbeute und höherem Schmelzpunkt, als früher angegeben, folgendermaßen erhalten: Zu 2,2 g Benzyljodid in 2 ccm Alkohol werden 2,3 g Diäthylanilin gegeben. Die nach 24 Stunden krystallin erstarrte Masse wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, aus dem Filtrat wird der Rest mit Äther ausgefällt. Ausbeute 3,7 g = 100% der Theorie. Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 120° (früher angegeben 111°).

0,2318 g Subst.: 0,1501 g AgJ.

$C_{17}H_{22}NJ$ Ber. J 34,60 Gef. J 35,00

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid–Jodoform, $[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5.N]J \ldots J_3CH$

0,35 g Jodid in 4 ccm Alkohol und 0,6 g Jodoform in 50 ccm Alkohol wurden kalt zusammengegeben. Reiben mit

[1]) Dies. Journ. [2] 113, 161 (1926).

dem Glasstab befördert die Krystallisation. Nach 15 Stunden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen. Gelbe Nadeln vom Schmp. 120°. Der nach der früheren Angabe[1]) aus Aceton erhaltene Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 121°. Mischschmelzpunkt beider 120°. Sie sind also identisch, und das dort angegebene Molekülverhältnis 2 : 3 ist unrichtig.

0,2207 g Subst.: 0,2287 g CO_2, 0,0590 g H_2O. — 0,1629, 0,1534 g Subst.: 0,2027, 0,1912 g AgJ.

$C_{18}H_{23}NJ_4$	Ber. C 28,40	H 3,05	J 66,72
	Gef. „ 28,27	„ 2,99	„ 67,26, 67,37

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Bromoform, $[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5.N]J \ldots Br_3CH$

0,5 g Jodid wurden in 16 g Bromoform heiß gelöst. Unmittelbar darauf begann Krystallisation. Rasches Waschen mit Alkohol und Äther ergab weiße Krystalle vom Schmp. 114 bis 116°.

0,1502, 0,1684 g Subst.: 0,1992, 0,2230 g AgBr + AgJ.

$C_{18}H_{23}NBr_3J$ Ber. AgBr + AgJ 128,8 Gef. AgBr + AgJ 132,6, 132,5

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Chloroform, $[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5.N]J \ldots Cl_3CH$

1 g Jodid in 10 g Chloroform heiß gelöst. Nach dem Erkalten bildeten sich beim Reiben mit dem Glasstab weiße Krystalle. Nach $1^1/_2$ Stunden abgesaugt, eine Stunde über Chlorcalcium getrocknet. Schmp. 105°.

0,2094 g Subst.: 0,2881 g AgCl + AgJ.

$C_{18}H_{23}NCl_3J$ Ber. AgCl + AgJ 136,7 Gef. AgCl + AgJ 137,9

Dimethyldibenzylammoniumjodid

Dibenzylamin gibt mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung ein Gemisch von Dibenzylaminjodhydrat, Dimethyldibenzylammoniumjodid und Methyldibenzylaminperjodid.[2]) Man vermeidet das Auftreten des Gemisches und kommt sofort zum quartären Salz beim Arbeiten in äthylalkoholischer Lösung.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **113**, 161 (1926).

[2]) H. Emde, Arch. d. Pharm. **247**, 351 (1909); Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1440.

Eine auf 0° gekühlte Lösung von 10 g Dibenzylamin in 15 ccm Äthylalkohol wurde mit 15 g Jodmethyl versetzt und, als Erwärmung auftrat, wieder gekühlt. Nach beendeter Reaktion wurde $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade im gelinden Sieden erhalten und über Nacht auskrystallisieren gelassen. Waschen mit Alkohol–Äther 1 : 1. Ausbeute 1 g = 36% der Theorie. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 193°, vorher Sintern (angegeben 191°).

0,1544 g Subst.: 0,1037 g AgJ.

$C_{16}H_{20}NJ$ Ber. J 36,00 Gef. J 36,30

Dimethyldibenzylammoniumjodid–Bromoform, $[(CH_3)_2.(C_6H_5CH_2)_2.N]J \ldots Br_3CH$

In 2 g Bromoform wurden bei Zimmertemperatur 0,76 g Jodid gelöst. Dann wurde kurz zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden begann Krystallisation, die durch Reiben befördert wurde. Nach $^1/_2$ Stunde wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und zwischen Fließpapier rasch getrocknet. 0,3 g hellgelber Krystalle vom Schmp. 108°.

Sehr zersetzlich. Die Krystalle verlieren unter dem Mikroskop in kurzer Zeit ihre anfangs gut ausgebildete Krystallform, bekommen ein rissiges und verwittertes Aussehen und zerfließen allmählich.

0,2110 g Subst. verloren bei 130—135° (20 mm) 0,0855 g $CHBr_3$.[1] — 0,1111 g Subst.: 0,1481 g AgBr + AgJ.

$C_{17}H_{21}NBr_3J$	Ber. $CHBr_3$	41,75	AgBr + AgJ	131,70
	Gef. „	40,52	„	133,70

Tribenzylamin und Propyljodid

Bei der Nachprüfung des seiner Zeit von K. Schultz[2] durchgeführten Versuches zur Darstellung von Propyltribenzylammoniumjodid durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Tribenzylamin und Propyljodid auf 165° wurden auch bei Variierung der Erhitzungsdauer stets schwer zu trennende Gemische von Dibenzylamin- und Tribenzylamin-Jodhydrat er-

[1] Der Erhitzungsrückstand zeigte den Schmp. 190° fast reinen quartären Jodids.

[2] Dies. Journ. (2) **113**, 162 (1926).

halten. Unter besonderen Bedingungen der Temperatur und Zeit läßt sich jeder dieser beiden Körper allein gewinnen.

Dibenzylaminjodhydrat: 5 g Tribenzylamin und 3 g Propyljodid 24 Stunden im Rohr auf 165° erhitzt. Neben einem brennbaren Gase (Propylen) braunkrystallines Produkt mit Tränenreiz (Benzyljodid). Alkohol–Äther 1 : 5 ließ 1,1 g weißer Krystalle zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 221° schmolzen. Angegeben 224°.

0,1103 g Subst.: 0,2069 g CO_2, 0,0518 g H_2O. — 0,1262 g Subst.: 0,0923 g AgJ.

$C_{14}H_{16}NJ$	Ber. C 51,71	H 4,96	J 39,06
	Gef. „ 51,18	„ 5,25	„ 39,53

Der gleiche Körper entstand aus Dibenzylamin und Propyljodid bei dem Versuch der Darstellung von Dipropyldibenzylammoniumjodid, gleichgültig, ob 1, 2 oder 3 Mole Jodid zur Reaktion gebracht wurden.

Tribenzylaminjodhydrat: 5,6 g Tribenzylamin und 3,4 g Propyljodid 16 Stunden im Rohr auf 150° oder 64 Stunden auf 135°. Brennbares Gas und Krystalle in einer hellgelben, viscosen Lösung. Tränenreiz. Mit etwa 30 ccm Alkohol–Äther 1 : 5 versetzt. Die sich vermehrenden Krystalle abgesaugt und erst mit dem Gemisch, dann mit reinem Äther gewaschen. 3,1 g bzw. 3,4 g weißer Krystalle. Schmelzpunkt, nach Umkrystallisieren aus Eisessig, 185—188°, der bei weiterem Umkrystallisieren auf 189° steigt.[1])

0,1010 g Subst.: 0,2250 g CO_2, 0,0521 g H_2O. — 0,1415 g Subst.: 0,0808 g AgJ.

$C_{21}H_{22}NJ$	Ber. C 60,75	H 5,35	J 30,60
	Gef. „ 60,78	„ 5,77	„ 30,85

Aus Tribenzylamin und Jodäthyl in äquimolekularen Mengen konnte ebenfalls kein Äthyltribenzylammoniumjodid erhalten werden. Bei 36 stündigem Erhitzen auf 150° resultierte Tribenzylaminjodhydrat, bei 70 stündigem Erhitzen auf gleiche Temperatur Dibenzylaminjodhydrat. Bei Anwendung von 3 Mol Jodäthyl 36 Stunden auf 150° konnte nur Tetraäthylammoniumtrijodid isoliert werden (Schmp. 140°, angegeben 143°. J gef. 74,20, ber. 74,51%).

[1]) Angegeben für Tribenzylaminjodhydrat 178° [Ann. Chem. 151, 367 (1869).

Tribenzylaminjodhydrat-Bromoform,

$2\,[(C_6H_5CH_2)_3.NH]J \ldots 3\,Br_3CH$

In 1 g Bromoform wurden unter gelindem Erwärmen 0,4 g Tribenzylaminjodhydrat gelöst. Nach 2 Stunden wurde der Krystallkuchen abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Äther zersetzt den Körper. Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen 82°.

0,1711 g Subst.: 0,2380 g AgBr + AgJ.

$C_{43}H_{47}N_2Br_9J_2$ Ber. AgBr+AgJ 138,2 Gef. AgBr+AgJ 139,1

Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid

6,3 g Diäthylphenylarsin wurden zu einer Lösung von 6,6 g Benzyljodid in 15 ccm Alkohol gegeben. Nach $^1/_2$ Stunde Bildung eines Krystallbreis, der nach 12 Stunden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 12,5 g = 100 % der Theorie. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 149°.

0,1360 g Subst.: 0,0753 g AgJ. — 0,3436 g Subst. verbrauchten 16,2 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{17}H_{22}JAs$ Ber. J 29,64 As 17,47
Gef. „ 29,93 „ 17,67

Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Jodoform,

$[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5.As]J \ldots J_3CH$

1 g Jodid in 10 ccm Alkohol und 2 g Jodoform in 18 ccm Alkohol heiß zusammengegeben. Nach dem Erkalten evt. Reiben mit einem Glasstab; 1,5 g gelbe Nadeln. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 122°.

0,1313 g Subst.: 0,1502 g AgJ. — 0,0966 g Subst. verbrauchten 2,1 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{18}H_{23}J_4As$ Ber. J 61,77 As 8,50
Gef. „ 61,83 „ 8,15

Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Bromoform,

$[(C_2H_5)_2.C_6H_5CH_2.C_6H_5.As]J \ldots Br_3CH$

1,25 g Jodid wurden mit einer Lösung von 2,35 g Bromoform in 5 ccm Alkohol übergossen, wobei die Masse erstarrte. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde wieder gelöst, worauf sich

beim Erkalten derbe, schwach gelbliche Nadelkonglomerate abschieden. Sie wurden mit Alkohol–Bromoform 1 : 1, dann mit Äther gewaschen. Ausbeute 72% der Theorie. Schmelzpunkt 113°.

0,2054 g Subst.: 0,2419 g AgBr + AgJ. — 0,3157 g Subst. verbrauchten 9,2 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{15}H_{23}Br_3JAs$	Ber. AgBr + AgJ 117,2	As 11,01
	Gef. „ 117,8	„ 10,93

Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid

Zu einer Lösung von 1,1 g Benzyljodid in 5 ccm Alkohol 1,3 g Äthyldiphenylarsin gegeben. Nach 2 Tagen entstandene Krystalle abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 2 g = 90% der Theorie. Schmp. 171—176°, steigt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf 178°.

0,1456 g Subst.: 0,0740 g AgJ.

$C_{21}H_{22}JAs$	Ber. J 26,66	Gef. J 27,47

Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid–Jodoform, $[C_2H_5.C_6H_5CH_2.(C_6H_5)_2.As]J \ldots J_3CH$

Die Darstellung dieses Körpers bereitete anfangs insofern Schwierigkeiten, als stets ein öliges Produkt erhalten wurde. Erst das Arbeiten in größerer Verdünnung lieferte den krystallinen Körper.

Eine Lösung von 0,75 g Arsoniumjodid in 19 ccm absol. Alkohol wurde zu einer 50° warmen Lösung von 1,2 g Jodoform gegeben, sofort gut durchgeschüttelt, auf 0° abgekühlt und über Nacht im Eisschrank belassen. Dabei schieden sich leuchtend gelbe, prismatische Nadeln ab, die mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Ausbeute 1,2 g = 88% der Theorie. Schmp. 101—108°. Beim Versuch, den Körper aus Alkohol umzukrystallisieren, sank der Schmelzpunkt auf 97—104°. Daher wurde das Rohprodukt analysiert.

0,1283 g Subst.: 0,1396 g AgJ.

$C_{22}H_{23}J_4As$	Ber. J 58,35	Gef. J 58,10

Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid–Bromoform, $[C_2H_5.C_6H_5CH_2.(C_6H_5)_2.As]J \ldots Br_3CH$

In 1 g Bromoform wurde 0,5 g Arsoniumjodid bei 45° gelöst. 3 Tage im verschlossenen Röhrchen stehengelassen,

abgeschiedene Krystalle scharf abgesaugt, rasch mit Alkohol–Äther 1:1 gewaschen, auf Ton gestrichen und mit Äther abgespült.

Schwach gelbe, rhombenförmige Krystalle. Schmelzpunkt im offenen Röhrchen 125—155°, im geschlossenen 140—160°, infolge beginnender Bromoformabgabe.

0,0590 g Subst.: 0,0653 g AgBr+AgJ.

$C_{22}H_{23}Br_3JAs$ Ber. AgBr+AgJ 109,6 Gef. AgBr+AgJ 109,0

Diäthylbenzylphenylarsoniumhydroxyd und Jodoform

0,4 g Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid wurden mit einer Aufschwemmung von 0,45 g Silberoxyd in 5 ccm Wasser mehrere Male zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren und Einengen im Exsiccator über P_2O_5 wurde mehrfach vom kolloid gelösten und allmählich ausfallenden Silberoxyd abfiltriert. Die stark konz. Lösung der Arsoniumbase, die kein Jodid mehr enthielt (Prüfung mit Silbernitrat und durch Flammenfärbung) wurde mit warm gesättigter alkoholischer Jodoformlösung versetzt. Während des Abkühlens schied sich Jodoform ab. Aus der davon abgegossenen Mutterlauge krystallisierten gelbe Nadeln, die mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Schmp. 116 bis 118°; Mischschmelzpunkt mit dem bei 122° schmelzenden Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid–Jodoform 118–121°. Beide sind also identisch.

Triäthylsulfoniumjodid–Jodoform 2:3,

$2\,[(C_2H_5)_3.S]J \ldots 3\,J_3CH$

1. Aus Triäthylsulfoniumhydroxyd: 2,5 g Triäthylsulfoniumjodid in 7 ccm Alkohol wurden mit der 4fachen Menge Silberoxyd und 12 ccm Wasser 6 Stunden unter Rückfluß gekocht, das Filtrat über P_2O_5 eingeengt und vom ausfallenden Silberoxyd mehrfach abfiltriert. Die halogenfreie, auf 15 ccm konz. Lösung der Base wurde mit einer gesättigten alkoholischen Jodoformlösung versetzt. Bald darauf fielen gelbe Nadeln, die nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen auf Ton bei 100° sinterten und bei 128° schmolzen. Bayer & Co. geben für ihr vermeintliches Produkt aus Triäthylsulfoniumhydroxyd und Jodoform den Schmp. 126° an.[1])

[1]) D.R.P. 97207; Chem. Zentralbl. 1898, II, 524.

0,1070 g Subst.: 0,1637 g AgJ.

$C_{15}H_{33}J_{11}S_2$ Ber. J 83,44 Gef. J 82,70

Die Arsoniumhydroxyd-Jodoformverbindung verlangt im Mol.-Verhältnis 1:1 71,75, im Verhältnis 2:3 78,60% Jod.

Nach dem Wegkochen des Jodoforms mit Wasser blieb eine Lösung, die nach dem Einengen zur Trockne Krystalle vom Schmp. 145—146° des Triäthylsulfoniumjodids, hinterließ. Sie enthielten ionogen gebundenes Jod, waren nicht hygroskopisch und reagierten neutral, nicht alkalisch, wie es die Base hätte tun müssen.

2. Aus Triäthylsulfoniumjodid: Eine Lösung von 1 g Jodid in 2,5 ccm Alkohol wurde mit einer solchen von 2,4 g Jodoform in 60 ccm Alkohol versetzt. Während beim Hydroxyd erst nach einiger Zeit Ausfällung eintrat, bildeten sich hier augenblicklich hellgelbe Krystalle. Ausbeute 2,4 g. Sintern bei 100°, schmelzen bei 127°; Mischschmelzpunkt mit dem nach 1. erhaltenen Körper ebenso.

0,1209 g Subst.: 0,1853 g AgJ.

$C_{15}H_{33}J_{11}S_2$ Ber. J 83,44 Gef. J 82,85

Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform 1:1

$[(C_2H_5)_3.S]J \ldots J_3CH$

wurde entsprechend der angegebenen Patentvorschrift erhalten, als Jodid und Jodoform im Mol.-Verhältnis 1:1 (0,6 g Jodid in 2 ccm Alkohol; 1 g Jodoform in 24 ccm Alkohol) heiß zusammengegeben wurden. Sofortige Abscheidung gelber Krystalle. Ausbeute nach dem Waschen mit Alkohol und Äther 1,3 g. Schmp. 139°. Bayer & Co. geben 142° an.

0,1773 g Subst.: 0,2618 g AgJ.

$C_7H_{16}J_4S$ Ber. J 79,33 Gef. J 79,80

Beim Versuch, den Körper aus Alkohol umzukrystallisieren, resultierte das Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform 2:3 vom Schmp. 128°.

0,0778 g Subst.: 0,1188 g AgJ.

$C_{15}H_{33}J_{11}S_2$ Ber. J 83,44 Gef. J 83,25

Triäthylsulfoniumjodid–Bromoform,
$[(C_2H_5)_3.S]J \ldots Br_3CH$

Um zu prüfen, ob auch die Bromoformverbindung in zwei Formen existiert, wurden die Komponenten im Mol-Verhältnis 1:1 und 2:3 zusammengegeben.

1. 0,5 g Jodid in 4 ccm Alkohol mit 0,5 g Bromoform bis zur Lösung erwärmt, dann erkalten gelassen. Nach 24 Stunden von entstandenen Krystallen abgesaugt und diese mit Alkohol-Äther 1:1 gewaschen. 0,3 g weißer Krystalle.

2. 1 g Jodid in 6 ccm Alkohol mit 1,5 g Bromoform versetzt. Kurz darauf Beginn der Krystallisation. Wie bei 1. weiter verarbeitet. 0,8 g weißer Krystalle.

Schmelzpunkt wurde von beiden Substanzen gleichzeitig bestimmt. Beide sintern bei 80—90° und schmelzen bei 98 bis 100°.

Analyse von 1. 0,1306 g Subst.: 0,2118 g AgBr + AgJ.
„ „ 2. 0,1120 g Subst.: 0,1814 g AgBr + AgJ.

$C_7H_{16}Br_3JS$	Ber. AgBr + AgJ	160,2
	Gef. „	162,2, 162,0

Die Bromoformverbindung existiert also nur im Verhältnis 1:1.

Trimethylsulfoniumjodid–Jodoform,
$[(CH_3)_3.S]J \ldots 2J_3CH$

0,5 g Trimethylsulfoniumjodid[1]) in 30 ccm Alkohol und 1 g Jodoform in 15 ccm Alkohol (1 Mol : 1 Mol) wurden heiß zusammengegeben. Nach 24 Stunden von den gelben Krystallen abgesaugt, rasch mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Sintern bei 150°, schmelzen bei 157° unter Aufschäumen. Zusammengabe im Verhältnis 2:3 gab Krystalle vom Sinterungspunkt 145° und Schmp. 152° unter Aufschäumen. Mischschmp. beider 153°. Waschen mit Wasser und Äther zersetzt beide Körper und läßt den Schmelzpunkt auf 148° sinken.

0,1314 g Subst.: 0,0304 g CO_2, 0,0145 g H_2O. — 0,1096 g Subst.: 0,1818 g AgJ.

[1]) Dessen Schmelzpunkt ist im „Richter" als „oberhalb 200°" angegeben. Wir fanden ihn zu 208—213° unter Vergasung.

$C_5H_{11}J_7S$	Ber. C 6,05	H 1,12	J 89,61
	Gef. „ 6,31	„ 1,23	„ 89,66

Trimethylsulfoniumjodid-Bromoform erwies sich als so zersetzlich, daß stimmende Analysen davon nicht zu erhalten waren.

Dimethyläthylsulfoniumjodid-Jodoform, $[(CH_3)_2.C_2H_5.S]J \ldots 2J_3CH$

Der schon von Bayer & Co.[1]) dargestellte, aber nicht analysierte Körper wurde aus Dimethylsulfid, Jodäthyl und Jodoform erhalten, ganz gleich, ob Jodäthyl und Jodoform im Mol.-Verhältnis 1 : 1, 2 : 3 oder 1 : 2 zusammengegeben wurden. Angewandt wurden 1. 1,9 g Jodoform, 2 g Sulfid und 0,4 g Jodäthyl. 2. 5,9 g Jodoform, 3,4 g Sulfid und 0,8 g Jodäthyl. 3. 7,9 g Jodoform, 6,0 g Sulfid und 0,8 g Jodäthyl. Stets wurde das Jodoform im Sulfid gelöst, dann Jodäthyl zugegeben. Nach 3 Tagen wurden die gelben Krystalle abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Rohschmelzpunkt aller Körper 128 bis 134°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 136°.

5,738 mg Subst.: 1,485 mg CO_2, 0,720 mg H_2O. — 5,869 mg Subst.: 9,560 mg AgJ.

$C_6H_{13}J_7S$	Ber. C 7,16	H 1,30	J 88,37
	Gef. „ 7,06	„ 1,40	„ 88,05

Dimethyläthylsulfoniumjodid-Bromoform, $[(CH_3)_2.C_2H_5.S]J \ldots Br_3CH$

Dimethylsulfid, Jodäthyl und Bromoform wurden nach Gutdünken bei Zimmertemperatur zusammengegeben. Nach 12 Stunden abgeschiedenes hellgelbes Öl erstarrte bei Eiskühlung krystallin. Nach dem Streichen auf Ton Schmelzpunkt bei 35—40°. Der Körper wird schon durch kaltes Wasser zerlegt.

0,1394 g Subst.: 0,2378 g AgBr + AgJ.

$C_5H_{12}Br_3JS$ Ber. AgBr + AgJ 169,7 Gef. AgBr + AgJ 170,6

Aus Dimethylsulfid, Jodäthyl und Chloroform schied sich innerhalb 3 Tagen ein hellgelbes Öl, wohl die entsprechende Chloroformverbindung, aus, das in einer Kältemischung erstarrte. Analysiert wurde es nicht.

---

[1]) A. a. O.

Diäthylsulfid, Jodmethyl und Jodoform

Beim Versuch, aus Diäthylsulfid, Jodmethyl und Jodoform das Diäthylmethylsulfoniumjodid-Jodoform darzustellen, wobei die Komponenten auch in den Mol.-Verhältnissen 1:1, 2:3 und 1:2 zusammengegeben wurden, wurden Krystalle vom Schmp. 94—100° erhalten. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als uneinheitlich: wenig weiße Krystalle auf gelben aufsitzend. Eine Trennung war nicht zu erreichen. Die Analysen stimmten infolgedessen nur annähernd und zwar auf das Verhältnis 1 Diäthylmethylsulfoniumjodid : 1 Jodoform.

0,1037 g Subst.: 0,0421 g CO_2, 0,0250 g H_2O. — 4,661 mg Subst.: 7,155 mg AgJ.

$C_6H_{14}J_4S$	Ber. C 11,51	H 2,26	J 81,14
	Gef. „ 11,08	„ 2,67	„ 82,98

Jedenfalls ließen sich auch hier Körper in verschiedenen Mol-Verhältnissen nicht fassen.

Cholinjodid-Jodoform,

$2[(CH_3)_3.(CH_2CH_2OH).N]J \ldots 3J_3CH$

2 g Jodoform in 23 g heißem Alkohol wurden mit 3,6 g 25 prozent. alkoholischer Cholinlösung versetzt. Während des Abkühlens bis auf Zimmertemperatur schied sich Jodoform ab. Aus der Mutterlauge kamen allmählich gelbe Nädelchen heraus. Schmelzpunkt nach dem Waschen mit Alkohol 195°, vorher Sintern. Waschen mit Äther oder Umkrystallisieren aus Alkohol drücken den Schmelzpunkt auf 190° herunter.

0,0720 g Subst.: 0,1132 g AgJ.

$C_{13}H_{31}O_2N_2J_{11}$	Ber. J 84,97	Gef. J 84,98

Der Jodgehalt von Cholin-Jodoform schwankt bei den Verhältnissen 1:1, 2:3 und 1:2 zwischen 73,93 und 83,78%.

Spaltung des Körpers durch kochendes Wasser gibt nach dem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade und dann über P_2O_5 farblose Krystalle vom Schmp. 260°, die identisch sind mit dem Cholinjodid, das man aus Cholin mit Jodwasserstoffsäure erhält. Schmelzpunkt des letzteren 264°, Mischschmelzpunkt ebenso.

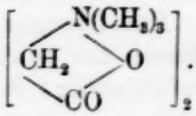
0,0358 g Subst.: 0,0364 g AgJ.

$C_5H_{14}ONJ$	Ber. J 54,94	Gef. J 54,95.

Aus dem Cholinjodid erhält man mit Jodoform eine Verbindung, die sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt

von 190—195° als identisch mit der obigen erwies, ein Beweis dafür, daß bei der Wasserzersetzung jener sich nicht etwa das Cholinjodid erst aus dem Jodoform gebildet hat.

Trimethylaminoessigsäure-Jodhydrat,



0,5 g Betain in 5 ccm Alkohol und 0,8 g Jodoform in 15 ccm Alkohol 15 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Weiße Krystalle, die mit Alkohol gewaschen wurden. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Wasser. Schmp. 240—241° unter Vergasung. Derselbe Körper wird einfacher erhalten, wenn Betain in alkoholischer Lösung mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert und die Lösung zuerst auf dem Wasserbade, dann über P_2O_5 eingeengt wird.

0,1360 Subst.: 0,1625 g CO_2, 0,0760 g H_2O. — 0,0960 g Subst.: 6,6 ccm N (17°, 756 mm). — 0,1061 g Subst.: 0,0690 g AgJ.

$C_{10}H_{23}O_4N_2J$	Ber.	C 33,26	H 6,40	N 7,70	J 35,06
	Gef.	„ 32,62	„ 6,25	„ 8,00	„ 35,15

LIBRARY

1930 · NEUE FOLGE · BAND 128 · HEFT 1 bis 3

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 13b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Oktober 1930